

AUFBAU EINER ANLAGE ZUR OPTISCHEN
DETEKTION DER MAGNETISCHEN
RESONANZ (ODMR) UND UNTERSUCHUNGEN
DES NIEDERSTEN TRIPLETTZUSTANDES
HOCHKONDENSIRTER AROMATEN

Christoph Bräuchle

1978

AUFBAU EINER ANLAGE ZUR OPTISCHEN DETEKTION DER
MAGNETISCHEN RESONANZ (ODMR) UND UNTERSUCHUNGEN
DES NIEDERSTEN TRIPLETTZUSTANDES
HOCHKONDENSierter AROMATEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Christoph Bräuchle
Dezember 1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl
Tag der mündlichen Prüfung: 24.2.1978

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer für die Themenstellung, seine vielseitigen Anregungen, sein stetes Interesse und sein Wohlwollen, das er der Arbeit entgegenbrachte.

Herrn Dipl. Physiker H. Kabza für die gemeinsame Lösung vieler experimenteller Probleme und seine ständige Hilfsbereitschaft.

Herrn Dr. W. Schmidt für die Überlassung der Proben und der Ergebnisse einer extended Hückelrechnung.

1.	Einleitung	1
2.	Optische Detektion der magnetischen Resonanz (ODMR), eine Übersicht	5
2.1	ODMR als Doppelresonanzmethode, das grundsätzliche Experiment und seine Bedingungen	5
2.1.1	Die Eigenschaften des niedersten Triplettszustandes T_1	5
2.1.2	Das ODMR-Experiment	10
2.2	Ein Vergleich von ESR und ODMR	18
2.2.1	Empfindlichkeit	18
2.2.2	Probenmaterial und Messung der Nullfeldaufspaltungsparameter	20
2.2.3	Hyperfeinfeldwechselwirkung	23
2.2.4	Kernquadrupolwechselwirkung	24
2.2.5	Kinetische Raten	24
2.2.6	Phosphoreszenz / Fluoreszenz / Tripletts-Triplett Absorption	25
3.	Die angewandten ODMR Methoden am Beispiel von 1,2-Benzocoronon	28
3.1	Das cw-ODMR-Experiment	28
3.2	Das MIDP-Experiment	29
3.3	Das "fast passage"-Experiment	42
3.4	Blitzlichtanregung und Mikrowellenresonanz	50

4.	Die ODMR-Apparatur	55
4.1	Optische Spektroskopie	55
4.1.1	Optische Anregung	55
4.1.2	Optische Emission	58
4.1.3	Blitzlichtanregung	59
4.2	Mikrowellenanregung	60
4.3	Signalverarbeitung	62
4.4	Kryostat und Kryoeinrichtungen	65
5.	Theorie	71
5.1	Die Nullfeldaufspaltung des Triplettzustandes T_1	71
5.2	Die Dynamik von T_1 : Population und Desaktivierung der Triplettnullfeldniveaus	77
5.2.1	Allgemeines	77
5.2.2	Strahlungslose Übergänge: Intersystem Crossing	79
5.2.3	Strahlende Desaktivierung (Phosphoreszenz) der Nullfeldniveaus von T_1	92
6.	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	103
6.1	Optische Spektren	103
6.1.1	Phosphoreszenzspektren	103
6.1.1.1	Hochaufgelöste Struktur, Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur	103
6.1.1.2	Das Auftreten von Sites in Shpol'skii-Matrizen	110
6.1.1.3	Schwingungsanalyse	113

6.1.2	Fluoreszenzspektren und Site-Splitting	117
6.2	Nullfeldaufspaltungsparameter D und E	121
6.2.1	Die Beträge von /D/ und /E/	121
6.2.2	Die Vorzeichen von /D/ und /E/ bzw. die energetische Reihenfolge der Nullfeldniveaus	128
6.3	Kinetische Raten	132
6.3.1	Ergebnisse der Messungen	132
6.3.1.1	Die Spin-Gitterrelaxation (SLR)	134
6.3.1.2	Die relativen strahlenden Raten und die Symmetrie der Phosphoreszenz- schwingungsbanden	135
6.3.1.3	Strahlungslose Population und De- population von T_1	139
6.4	Die Planarität der Moleküle in den einzelnen Sites	144
7.	Untersuchungen der d^6 Metallocene	149
8.	Zusammenfassung	154
9.	Literaturverzeichnis	157

1. Einleitung

Im Dezember 1968 und kurz darauf, im Mai 1969, berichteten Schmidt und van der Waals¹ sowie Tinti, El-Sayed, Maki und Harris² von Doppelresonanzexperimenten im Triplettzustand von Chinoxalin und 2,3-Dichlorchinoxalin. Die Autoren bezeichneten ihre Experimente als optische Detektion der magnetischen Resonanz (ODMR) im Nullfeld oder als Phosphoreszenz Mikrowellen Doppelresonanz (PMDR). Beide Experimente leiteten eine neue Entwicklung in der Spektroskopie von organischen Molekülen ein, die zu einer außerordentlichen Erweiterung der Kenntnisse über den niedersten angeregten Triplettzustand (T_1) beitrug.

Bisher hatte sich die Spektroskopie des Triplettzustandes in Elektronenspinresonanz (ESR) und optische Spektroskopie aufgeteilt. Die ESR^{3,4} diente zum Nachweis der Nullfeldaufspaltung (ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$) und konnte durch die Hyperfeinfeldwechselwirkung Aussagen über die Spindichten machen.

Die optische Spektroskopie untersuchte die energetische Lage⁵ des Triplettzustandes (ca. $10\,000 \text{ cm}^{-1} - 30\,000 \text{ cm}^{-1}$) relativ zum Grundzustand und seine Lebensdauer.

Beide Methoden wurden in der ODMR bzw. PMDR zu einem Doppelresonanzexperiment zusammengefaßt, das im Gegensatz zur ESR, ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt werden konnte. Dies brachte eine Reihe von Vorteilen.

Durch die Nullfeldspektroskopie wurden Einkristallproben unnötig, und die optische Detektion der Elektronenspinübergänge steigerte die Empfindlichkeit gegenüber der ESR um ca. fünf Zehnerpotenzen. Der Frequenzbereich reichte bei Verwendung

von hochauflösender optischer Spektroskopie vom Megahertzbereich bis zu 10^{14} Hz. Dadurch konnten Kernspinübergänge, Elektronenspinübergänge, Schwingungsanregung und elektronische Anregung detektiert werden.

Diese Möglichkeiten verhalfen der ODMR zu einem starken Aufschwung⁶. Bis 1973 stand vor allem die Entwicklung einer Vielzahl von methodischen Techniken im Vordergrund.

Da auch hier im Arbeitskreis ESR-Spektroskopie experimentell^{7,8,9} und theoretisch^{10,11} betrieben wurde, lag es nahe, sich mit der ODMR zu beschäftigen. Zudem war aus den ESR-Untersuchungen das Problem der Detektion des angeregten Triplettzustandes der d^6 Metallocene offen geblieben, das eventuell durch die ODMR - dafür gab es Anhaltspunkte - zu lösen war.

So kam es zur Absicht, eine ODMR-Apparatur zu erstellen, was einen großen Teil der Aufgabenstellung ausmachte, die dieser Arbeit zu Grunde lag.

Der Aufbau einer solchen ODMR-Anlage umfaßte vier Gebiete:

1. Hochauflösende optische Spektroskopie ($\Delta E \approx 1 \text{ cm}^{-1}$)
2. Mikrowellenanregung, die - im Gegensatz zur ESR - elektromagnetische Strahlung mit variabler Frequenz lückenlos über einen Bereich von 100 MHz - 12 GHz abgeben konnte.
3. Kryotechnik, die Untersuchungen bei $T \leq 1,5 \text{ K}$ zuließ.

4. Elektronische Signalverarbeitung zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses und zur Speicherung der experimentellen Daten

Da der Triplettzustand aromatischer Moleküle durch ODMR-Untersuchungen gut zugänglich ist, und diese Systeme eine wichtige Rolle als Modellsysteme für das Verständnis der strahlungslosen und strahlenden Prozesse^{12,13} zwischen Singulett- und Triplettzuständen spielen, sollten diese Moleküle, neben den d⁶ Metallocenen, in der Hauptsache untersucht werden. Dieser Absicht kam vor allem entgegen, daß am Organisch-Chemischen Institut der Universität München eine umfangreiche Aromatensammlung¹⁴ existierte, die uns dankenswerterweise¹⁵ zugänglich gemacht wurde. Dadurch war es möglich, aromatische Systeme auszuwählen, die sich von den wenigen bisher untersuchten Molekülen dieser Art¹⁶⁻²⁴ vor allem durch hohen Kondensationsgrad, längere Lebensdauer und mittlere Phosphoreszenzintensität unterschieden.

1,2-Benzocoron²⁵, Naphtho-(2',3';1,2)-coron²⁵ und 1,2;5,6-Dibenzocoron²⁵ erwiesen sich in einer Reihe von Vorversuchen als geeignet. In Shpolskii-Matrizen gelöst, sollten für diese Moleküle die Phosphoreszenzspektren, die Symmetrie der Schwingungsbanden, die Nullfeldaufspaltungsparameter einschließlich des Vorzeichens, die Raten der strahlungslosen und strahlenden Prozesse der Besetzung und Desaktivierung der drei Triplettnullfeldniveaus und die Wechselwirkung von Molekül und Matrix bestimmt werden. Letzteres erschien insofern interessant, als für die relativ großen Moleküle nicht mit Sicherheit angenommen werden darf, daß sie planar in der Matrix vorliegen. Die Planarität ist aber für die Klasse der aromatischen Moleküle in physikalisch-chemischer und theoretischer Hinsicht das wichtigste Strukturelement.

Es sollte ferner der Versuch gemacht werden, die experimentell gewonnenen Daten mit Hilfe theoretischer Modelle zu interpretieren. Dabei sollte vor allem der Frage Aufmerksamkeit geschenkt werden, inwieweit die theoretischen Vorstellungen, die für sehr kleine aromatische Moleküle (Naphthalin) entwickelt worden waren, auch Gültigkeit für die hochkondensierten Systeme haben würden.

2. Optische Detektion der magnetischen Resonanz (ODMR), eine Übersicht

2.1 ODMR als Doppelresonanzmethode, das grundsätzliche Experiment und seine Bedingungen

Mit Hilfe des ODMR-Experiments werden die Eigenschaften des niedersten Triplettzustandes T_1 organischer Moleküle untersucht. Um das Experiment verstehen zu können, ist es notwendig, einige prinzipielle Merkmale von T_1 zu kennen. Diese sollen kurz dargestellt werden.

2.1.1 Die Eigenschaften des niedersten Triplettzustandes T_1

Der Triplettzustand eines Moleküls ist gekennzeichnet durch zwei Elektronen mit ungepaartem Spin. Diese sind einer magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung ausgesetzt, die durch den Hamiltonoperator²⁷

$$H = D(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

beschrieben wird. Sie führt zu einer Aufspaltung der drei entarteten Triplettspinzustände, welche man als Nullfeldaufspaltung bezeichnet. Die drei Triplettnullfeldniveaus t_u ($u = x, y, z$) werden dadurch um die Beträge $/D/+E/$, $/D/-E/$ und $2/E/$ voneinander getrennt.

Für Naphthalin³ ergibt sich $/D/$ zu $0,1008 \text{ cm}^{-1}$ ($0,1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2,998 \text{ GHz}$) und $/E/$ zu $0,0138 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte geben einen Einblick in die Größenverhältnisse. In Kapitel 5.1 wird die Nullfeldaufspaltung ausführlich behandelt.

Besonders wichtig für das Verständnis des Experiments sind die photophysikalischen Prozesse^{12,13}, die zur Besetzung und Desaktivierung des niedersten Tripletzustandes führen. Sie sind in Abbildung 1 in einem abgewandelten Jablonski Termschema dargestellt. Fluoreszenz und Internal Conversion, die sonst ein solches Termschema ebenfalls enthält, fehlen hier, um die Klarheit zu wahren. Dagegen wurde, was nicht üblich ist, die Nullfeldaufspaltung des niedersten Tripletzustandes mit aufgenommen. Sie ist mit ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich kleiner als die optischen Prozesse der Anregung oder Emission, die im Bereich von $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ bis $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ liegen.

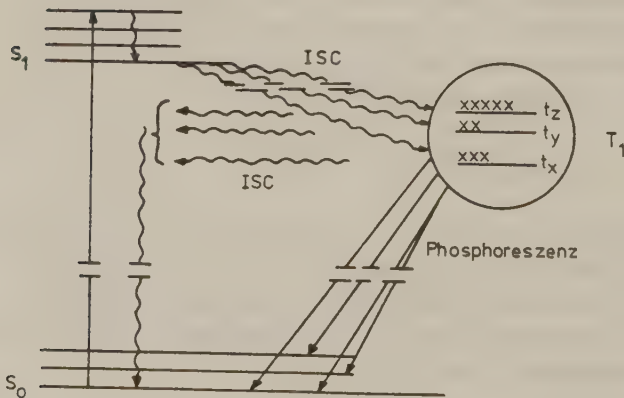


Abb. 1: Jablonski Termschema mit Nullfeldaufspaltung

Folgt man Abbildung 1, so verläuft die Besetzung des niedersten Tripletzustandes über folgende Prozesse: Die

Moleküle absorbieren Lichtquanten und gelangen dadurch in angeregte Zustände des Singulettsystems. Die Energie der Lichtquanten wird im Experiment so ausgewählt, daß nur Anregungen ins Singulettssystem und nicht ins Triplettssystem stattfinden. Durch anschließende Schwingungsrelaxation, eventuell mit Internal Conversion verknüpft, besetzen die Moleküle den niedersten angeregten Singulettzustand S_1 . Von hier gelangt ein Teil von ihnen durch Intersystem Crossing (ISC) ins Triplettssystem. Diesen Prozeß steuert die Spin-Bahnkopplung. Er unterliegt strengen Symmetrierauswahlregeln. Da die drei Triplett-nullfeldniveaus sich in ihrer Symmetrie unterscheiden, ist der ISC-Prozeß für sie verschieden intensiv und führt so zur selektiven Besetzung der Niveaus.

Jedoch verläuft nicht nur die Besetzung für die einzelnen Nullfeldniveaus selektiv, sondern auch die Desaktivierung. Sie kann als strahlungsloser Prozeß durch ISC und anschließende Schwingungsrelaxation stattfinden, und/oder als Phosphoreszenz in die einzelnen Schwingungsniveaus des Grundzustandes S_0 . Beide Desaktivierungsprozesse sind wieder durch Symmetrierauswahlregeln für die einzelnen Nullfeldniveaus verschieden effektiv.

Bei konstantem, optischem Pumpen (konstante Anregung und keine Störung der Relaxationsprozesse von außen) des Triplettzustandes stellt sich demnach für jedes Nullfeldniveau eine eigene stationäre Gleichgewichtsbesetzung ein. Bezeichnet man, wie in Abbildung 2, die ISC-Raten von S_1 in die Nullfeldniveaus mit K_z , K_y , K_x , und die Gesamtdesaktivierungsraten (schließen strahlende Raten k_u^r und strahlungslose Raten k_u^n ein: $k_u = k_u^r + k_u^n$) der Nullfeldniveaus mit k_z , k_y , k_x , so läßt sich leicht zeigen, daß man für die Verhältnisse der stationären Gleichgewichtspopulationen N_z , N_y , N_x

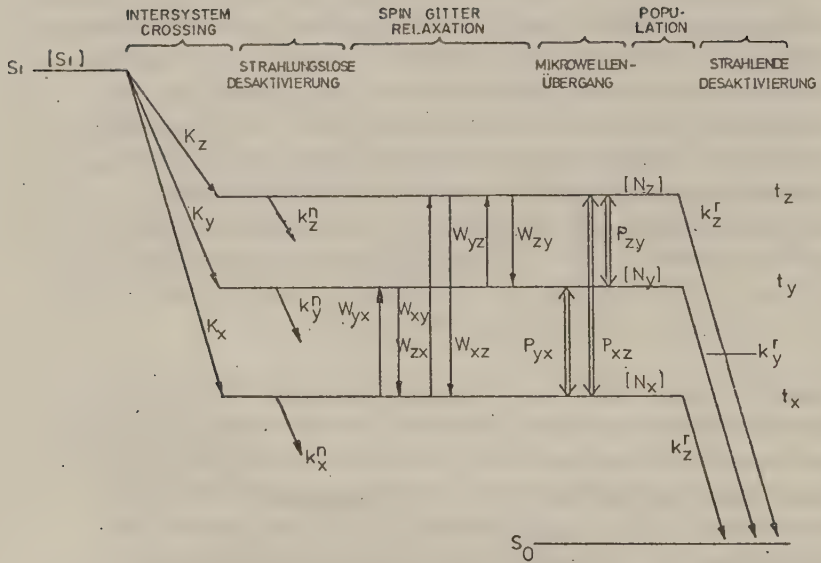


Abb. 2: Die kinetischen Konstanten des Triplettzustandes T_1

folgende Gleichungen erhält:

$$\frac{N_z}{N_y} = \frac{K_z k_y}{K_y k_z}$$

$$\frac{N_z}{N_x} = \frac{K_z k_x}{K_x k_z} \quad (2)$$

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{K_x k_y}{K_y k_x}$$

Ist $K_z k_y \neq K_y k_z$, so ist $N_z \neq N_y$ usw. Das bedeutet, daß die Triplett nullfeldniveaus unter solchen Bedingungen eine unterschiedliche Gleichgewichtsbesetzung aufweisen. Diese Bedingungen sind normalerweise erfüllt, da nicht nur die Besetzung bzw. die Desaktivierung zwischen den Nullfeldniveaus verschieden ist (z.B. $K_z \neq K_y$, $k_z \neq k_y$), sondern auch die Besetzung und die Desaktivierung eines Nullfeldniveaus voneinander abweichen (z.B. $K_y \neq k_z$, $K_y \neq k_y$). Ersteres läßt sich, wie schon erwähnt, auf die unterschiedliche Symmetrie der Nullfeldniveaus zurückführen, während letzteres von der verschiedenen Symmetrie und energetischen Distanz der drei Zustände S_0 , S_1 und T_1 herrührt. Selbstverständlich kann, trotz dieser Argumente, das Produkt $K_z \cdot k_y = K_y \cdot k_z$ sein, und keine unterschiedliche Gleichgewichtsbesetzung auftreten, doch wäre dies vor dem physikalischen Hintergrund der Prozesse rein zufällig und nicht der normale Fall. In Abbildung 1 sind die einzelnen Gleichgewichtsbesetzungen durch die Zahl der Kreuze symbolisiert. Eine Boltzmannverteilung tritt nicht auf, auch das oberste Niveau kann die höchste Population besitzen. Dies gilt allerdings nur für isolierte Triplett nullfeldniveaus, für die man die Verknüpfung durch die Spin-Gitter-Relaxation (SLR) vernachlässigen kann. Inwieweit dies bei tiefen Temperaturen richtig ist, wird am Ende dieses Kapitels erörtert werden.

Ist in einem Molekül das Nullfeldniveau t_u von T_1 besetzt, so sind die Triplettelektronenspins in einer Ebene des Moleküls senkrecht zur Achse u polarisiert (z.B. für t_z sind die Triplettelektronenspins in der xy Ebene polarisiert, etc., Begründung siehe Kapitel 5.1). Das Achsen-system, das diese Ebenen wiedergibt, nennt man das magnetische System. Nicht immer fällt es mit dem geometrischen Achsensystem zusammen.

Berücksichtigt man die unterschiedliche Gleichgewichtsbesetzung der Nullfeldniveaus im Zusammenhang mit der oben erwähnten Polarisation, so ist einleuchtend, daß der Triplettzustand T_1 organischer Moleküle durch optisches Pumpen eine effektive Spinpolarisation aufweist. Es erscheint wichtig, darauf hinzuweisen, daß dieser Zustand ohne ein äußeres Magnetfeld eintritt und lediglich durch die selektiven Populations- und Depopulationsmechanismen verursacht wird. Man nennt den Effekt "optische Elektronenspinpolarisation"¹⁶.

2.1.2 Das ODMR-Experiment

Zur Beschreibung des Triplettzustandes ist es wichtig, die geschilderten Parameter für die jeweiligen Moleküle zu ermitteln; daß heißt im einzelnen: die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E , die ISC-Raten K_u , die Gesamtdesaktivierungsraten k_u , die strahlenden Raten k_u^r und die Gleichgewichtspopulationen N_u .

Durch eine Reihe von verschiedenen Techniken, die man unter dem Oberbegriff ODMR⁶ zusammenfaßt, ist es möglich, diese Parameter zu bestimmen. Ein Teil der Experimente ermittelt dabei die energetischen Aufspaltungsparameter, der andere Teil die kinetischen Parameter. Das grundsätzliche Vorgehen soll hier bei der Ermittlung der Aufspaltungsparameter gezeigt werden. Die kinetischen Experimente werden in den Kapiteln 3.1 - 3.4 im einzelnen besprochen.

Durch die optische Spektroskopie ist es bisher nicht gelungen, die Phosphoreszenzstrahlung aus den Triplett-nullfeldniveaus so hoch aufzulösen, daß man die Aufspaltung der drei Niveaus aus dem Phosphoreszenzspektrum hätte entnehmen können. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die optische Linienbreite selbst bei besten Einkristallen und tiefen Temperaturen immer $> 1 \text{ cm}^{-1}$ ist. Verknüpft man jedoch die optische Spektroskopie mit der Mikrowellenresonanz der ESR, indem man die Mikrowellenfrequenz variiert und ohne Magnetfeld arbeitet, so läßt sich die Nullfeldaufspaltung nachweisen.

In einem solchen Experiment wird mit Hilfe eines Monochromators z.B. die 0-0 Bande im Phosphoreszenzspektrum (siehe Abbildungen 1 und 3) beobachtet. Gleichzeitig bestrahlt man die Probe mit Mikrowellen, deren Frequenz über einen größeren Bereich durchgeföhren wird. In dem Moment, in dem die Mikrowellenfrequenz gerade gleich der Aufspaltung zweier Nullfeldniveaus ist, ändert sich die Phosphoreszenzintensität. Die Mikrowellenresonanz föhrt zur Umbesetzung in den beiden Niveaus, welche sich durch die vom Gleichgewichtszustand abweichende Phosphoreszenzstrahlung mitteilt. Bei der Umbesetzung wird im allgemeinen durch Sättigung eine Gleichbesetzung erreicht. Registriert man den Vorschub der Mikrowellenfrequenz in der x-Achse und die Phosphoreszenzintensität in der y-Achse, so erhält man das in Abbildung 4 dargestellte ODMR-Spektrum.

Die Phosphoreszenzintensität nimmt ab, wenn man in Abbildung 3 den Mikrowellenübergang zwischen dem t_z und t_x Niveau in der 0-0 Bande beobachtet. Das ODMR-Signal muß also negativ sein. Einen solchen Fall stellt Abbildung 4 dar. Unter der Voraussetzung, daß nur das t_z -Niveau in die 0-0 Bande strahlt, kann umgekehrt aus einem solchen Signal auf die Besetzungsverhältnisse $N_z > N_x$ geschlossen werden.

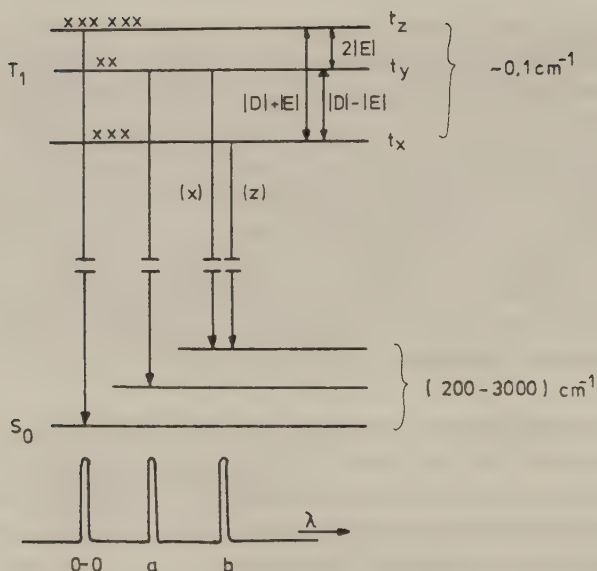
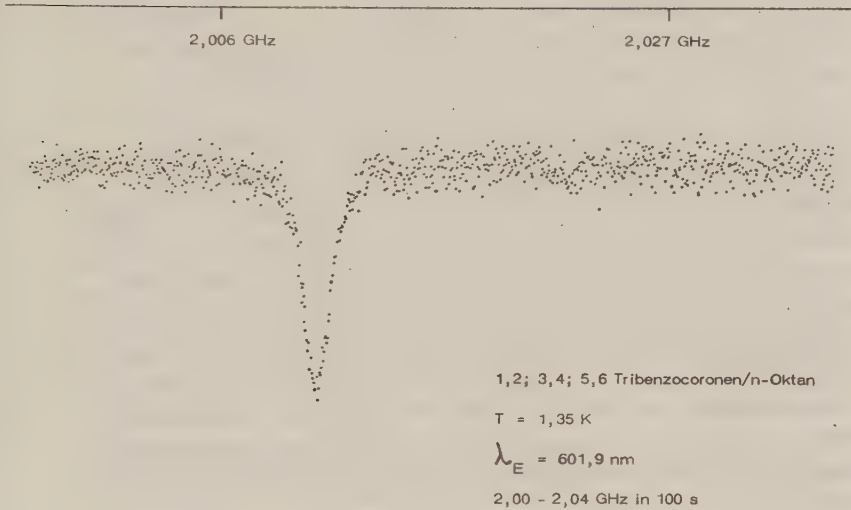


Abb. 3: Phosphoreszenz aus den Triplett nullfeldniveaus

Aus Abbildung 3 geht ferner hervor, daß in der O-O Bande nur die Resonanzfrequenzen der Übergänge $t_z - t_x$ und $t_z - t_y$ detektiert werden können. Der Mikrowellenübergang $t_y - t_x$ bringt dagegen keine Änderung der Phosphoreszenzintensität, da die O-O Bande weder von t_y noch von t_x Strahlungsintensität erhält.

Ein Nachweis des $t_y - t_x$ Übergangs ist jedoch nach Abbildung 3 in der Schwingungsbande a des Phosphoreszenzspektrums möglich. Dort erzeugt er ein positives ODMR Signal.

Sind die Frequenzen aller drei Übergänge bekannt, so ist ihre Zuordnung zu den Nullfeldaufspaltungen $|D| + |E|$, $|D| - |E|$ und $2|E|$ möglich, und man erhält leicht die Werte



4: ODMR-Spektrum von 1,2;3,4;5,6-Tribenzocoronene

für /D/ und /E/. Können nur zwei Übergänge detektiert werden, so ist die Zuordnung nicht eindeutig. Die dritte Resonanz kann dann die Differenz oder die Summe der beiden bekannten Übergänge sein.

In der Phosphoreszenzbande b in Abbildung 3 können, wie man sofort sieht, Übergänge $t_z - t_x$ und $t_z - t_y$, beide als positives ODMR-Signal, detektiert werden. Die dritte Resonanz $t_x - t_y$ setzt für die Untersuchung voraus, daß sich die strahlenden Raten k_y^r und k_x^r deutlich unterscheiden. Sind beide gleich oder ähnlich, ändert sich die Phosphoreszenzintensität in der Bande b durch Mikrowellenresonanz praktisch nicht. Ein Nachweis des Übergangs ist nicht möglich. In einem solchen Fall kann man die

unterschiedliche Polarisierung der Phosphoreszenz²⁸ aus t_y und t_x in die Bande b ausnutzen. Ist die Phosphoreszenz aus t_y in x-Richtung polarisiert, wie in Abbildung 3 in Klammern gekennzeichnet, so läßt sich der Übergang trotz $k_x^r = k_y^r$ detektieren, wenn man mit Hilfe eines Polarisators nur x-polarisiertes Licht in der Bande b beobachtet.

Die drei diskutierten Fälle, bei denen das ODMR-Signal in den Phosphoreszenzbanden 0-0, a und b nachgewiesen wurde, sollten einen Einblick in die auftretenden Möglichkeiten geben. Dabei ist deutlich geworden, daß neben der Beobachtung der Resonanz, durch positives und negatives ODMR-Signal, wie auch durch Ausbleiben eines Resonanzsignals in einer Schwingungsbande, Rückschlüsse auf die Größenverhältnisse der Populationen und auf die Strahlungsvorgänge aus den einzelnen Nullfeldniveaus in eine Schwingungsbande gezogen werden können. Dies wird in den Kapiteln 3.1 - 3.4 unter Hinzuziehung der speziellen Techniken besprochen werden.

Aus der bisherigen Erörterung des ODMR-Experiments geht hervor, daß die Empfindlichkeit der Methode von dem Verhältnis der Gleichgewichtspopulationen und damit von dem Verhältnis der Besetzungs- und Desaktivierungsraten abhängt. Der Triplettzustand muß deshalb für die Detektion durch die ODMR keine lange Lebensdauer $\tau = \frac{1}{k}$, $k = \frac{1}{3} \sum_u k_u$ besitzen, wie dies für die ESR notwendig ist. Auch sehr kurzlebige Triplettzustände lassen sich nachweisen, wenn nur die Besetzungs- und Desaktivierungsraten sich genügend unterscheiden.

Betrachtet man den Fall, daß eine Schwingungsbande nur aus einem Nullfeldniveau t_u Strahlungsintensität erhält (Abbildung 3, 0-0 Bande oder Bande a), so läßt sich das Verhältnis der Phosphoreszenzintensität ohne (J^0) bzw. mit Mikrowellensättigung (J^V) zwischen den Niveaus u und v durch folgende Gleichung angeben:²⁹

$$\frac{J^V}{J^O} = \left(\frac{K_V + K_U}{k_V + k_U} \right) \left(\frac{k_U}{K_U} \right) \quad (3)$$

Die ODMR-Detektion ist sehr empfindlich, wenn die rechte Seite der Gleichung entweder sehr viel größer oder sehr viel kleiner als eins ist. Wie man sofort sieht, kommt es dabei auf den absoluten Wert der Lebensdauer des Triplettzustandes nicht an. Entsprechende Gleichungen lassen sich für den Fall herleiten, wenn zwei oder drei Nullfeldniveaus in eine Schwingungsbande strahlen und die verschiedenen ODMR-Übergänge detektiert werden. In einem solchen Fall spielen gegenüber Gleichung (3) noch zusätzlich die Verhältnisse der strahlenden Raten k_U^r eine Rolle²⁹. Es soll hier aber auf eine weitere Erörterung der Einzelheiten verzichtet werden.

Das in Abbildung 4 dargestellte ODMR-Signal weist keine Struktur auf. Die Linienbreite beträgt 1 MHz. Dies stellt für Moleküle in Shpol'skii-Matrizen die untere Grenze dar. Bei magnetisch verdünnten Einkristallen hoher Qualität können Linienbreiten von ca. 0,5 MHz² erreicht werden. Unter diesen Bedingungen weisen ODMR-Signale von Molekülen, die Atome mit einem Kernspin $I \geq 1$ haben, eine Struktur auf³⁰⁻³⁹. Die Aufspaltung (ca. 3 - 10 MHz für N) ist durch die Kernquadrupolwechselwirkung verursacht. Hyperfeinfeldwechselwirkung kann im allgemeinen nicht beobachtet werden^{31,39}, da sie gegenüber der Linienbreite zu klein ist. (Vergleiche auch Kapitel 2.2.)

In der bisherigen Diskussion wurde die Spin-Gitterrelaxation⁴¹ (SLR) vernachlässigt, welche die Triplett-nullfeldniveaus untereinander verbinden kann. Sind die SLR-Raten w_{uv} (siehe Abbildung 2) wesentlich größer als die Desaktivierungsraten k_u , so stellt die SLR im wesentlichen eine Boltzmannverteilung zwischen den Nullfeld-

niveaus her. Bei $T \geq 4,2$ K ist diese Situation für viele Moleküle bereits erreicht. Sie bringt für die ODMR zwei entscheidende Nachteile:

1. Die Empfindlichkeit nimmt drastisch ab, und nur noch bei einer sehr hohen Scanzahl lassen sich Signale detektieren. Nur für wenige Moleküle⁴⁰ ist es gelungen, ODMR-Signale auch bei $T = 77$ K nachzuweisen. ($T = 77$ K : $kT = 50 \text{ cm}^{-1}$, Nullfeldaufspaltung ca. $0,1 \text{ cm}^{-1}$).
2. Durch die SLR tritt eine ständige, schnelle Mischung der Besetzungsverhältnisse ein. Die kinetischen Raten für die isolierten Nullfeldniveaus können nicht mehr gemessen werden. Man spricht davon, daß die Elektronenspins ihr "Spingedächtnis", d.h. die Information über ihre Herkunft, verlieren.

Um diese Situation zu vermeiden, die neben der Empfindlichkeit auch Information zerstört, ist es notwendig, die Temperatur so weit zu erniedrigen, daß die SLR-Raten w_{uv} gegenüber den Desaktivierungsraten k_u vernachlässigbar klein werden. Dann ist die SLR so langsam, daß innerhalb der Lebensdauer der Nullfeldniveaus praktisch keine Umbesetzung stattfinden kann. Diese Situation ist für organische Moleküle erst bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des flüssigen ⁴He, nämlich bei $T \leq 1,5$ K, im allgemeinen erreicht. Im Einzelfall muß jeweils geprüft werden, inwieweit die Bedingung $w_{uv} < k_u$ tatsächlich erreicht worden ist.

Aus der Schilderung des grundsätzlichen ODMR-Experiments geht hervor, daß man folgende allgemein formulierte Bedingungen an eine ODMR-Apparatur stellen muß:

- 1) - Hochauflösende optische Lumineszenzspektroskopie, die optische Linienbreiten von $\geq 1 \text{ cm}^{-1}$ zu trennen vermag (Phosphoreszenzschwingungsbanden).
 - Optischer Detektionsbereich von $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ bis $30\,000 \text{ cm}^{-1}$ (Phosphoreszenz).
 - Trennung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz auf Grund der unterschiedlichen Lebensdauer, falls eine spektrale Überlappung stattfindet.

- 2) - Optische Anregung im Bereich von $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ bis $50\,000 \text{ cm}^{-1}$
 - Auswahl der Anregungswellenlänge, die zu maximaler Absorption im Singulettssystem führt und im optischen Detektionsbereich nicht stört.
 - Hohe Lang- und Kurzzeitstabilität, um konstantes optisches Pumpen zu garantieren.

- 3) - Frequenzvariable Mikrowelleneinstrahlung mit möglichst breiten, lückenlos durchfahrbaren Frequenzbereichen von 100 MHz bis 12 GHz.
 - Anpassung aller Mikrowellenbauteile, insbesondere des Resonators, an die Breite der durchfahrbaren Frequenzbereiche.
 - Abstimmung und Kontrolle der Mikrowellenleistung
 - a) zur Sättigung des Mikrowellenübergangs
 - b) um die Probe nicht durch zu hohe Leistung zu erhitzen (SLR).
 - Messung der Mikrowellenfrequenz.

- 4) - Temperatur von $T \leq 1,5$ K für wenigstens 4 Stunden ununterbrochene Meßdauer (hohe Scanzahl).
 - Kryostat, der Mikrowelleneinstrahlung, optische Anregung und dazu senkrechte Detektion der Lumineszenz ermöglicht.
 - Keine Verkürzung der Meßdauer oder Erhöhung der Temperatur durch optische und Mikrowelleneinstrahlung.
- 5) - Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses durch CAT-Technik.
 - Hohe Stabilität aller signalerzeugenden und detektierenden Bauteile für CAT-Technik.
 - Pulszyklen zur Synchronisation sämtlicher signalerzeugenden und detektierenden Bauteile für CAT-Technik.
 - Computer zur Akkumulation der Signale mit entsprechender Speicherauflösung und Schnelligkeit.

2.2 Ein Vergleich von ESR und ODMR

2.2.1 Empfindlichkeit

Die unterschiedliche Empfindlichkeit der beiden Methoden geht vor allem auf die Art der Detektion zurück. Dabei muß man zwischen einer grundsätzlichen und einer kinetischen Betrachtung der Empfindlichkeit unterscheiden.

Die auf dem Markt angebotenen X-Band ESR-Spektrometer benötigen ca. 10^9 Spins⁴², damit ein ESR-Signal aufgezeichnet werden kann. Diese Zahl resultiert aus apparativen Parametern und ist insbesondere durch die Messung der absorbierten Mikrowellenquanten der 10^9 Spins bedingt.

In der ODMR wird durch die absorbierten Mikrowellenquanten, die zu einem Wechsel der Nullfeldniveaubesetzungen führen, die Emission von Photonen gesteuert. In Abbildung 3 im Fall der 0-0 Bande, verändern absorbierte Mikrowellenquanten zum Beispiel die Photonenemission in die 0-0 Bande. Die energiereicheren Quanten der Photonen lassen sich leichter detektieren als die kleineren Mikrowellenquanten. Aus diesem Grunde ist die Detektion eines ODMR-Signals bereits möglich, wenn 10^4 Elektronenspins^{43,44} durch Mikrowellenabsorption in ein anderes Nullfeldniveau übergehen, und dadurch die Emission um 10^4 Photonen erhöhen oder erniedrigen. Dies führt zu einer grundsätzlichen Erhöhung der Empfindlichkeit der ODMR gegenüber der ESR um den Faktor 10^5 . Die Kinetik, welche für die ODMR eine entscheidende Rolle spielt, ist hierbei nicht berücksichtigt.

In Kapitel 2.1 wurde bereits erwähnt, daß die ESR nur langlebige Triplettzustände nachweisen kann. Da die ESR-Spektrometer im allgemeinen bei $T \geq 77$ K oder $T \geq 4,2$ K arbeiten, liegt durch die SLR Boltzmannverteilung zwischen den Spinniveaus vor (neben der Temperatur erhöht auch das angelegte Magnetfeld die SLR⁴⁵). Dadurch ist der Nachweis des Resonanzsignals unter anderem von der Spinkonzentration in T_1 abhängig. Eine einfache kinetische Gleichung für die Folgereaktion $S_1 \xrightarrow{k'} T_1 \xrightarrow{k} S_0$ zeigt, daß bei konstanter Konzentration $[S_1]$ durch optisches Pumpen die Triplettspinkonzentration durch $[T_1] = \frac{[S_1]k'}{k}$ gegeben ist. Damit ist die ESR-Signalintensität direkt mit der Lebensdauer $\frac{1}{k}$ des Triplettzustandes verknüpft²⁷. Triplettzustände mit einer Lebensdauer von ca. 0,1 s bilden im allgemeinen für die ESR bei den üblichen optischen Pumpzyklen (keine Laseranregung) die untere Grenze.

Es wurde bereits in Kapitel 2.1 ausführlich erörtert, daß die Nachweisgrenze für die ODMR nicht von der Lebensdauer des Triplettzustandes abhängt, sondern vom Unterschied der einzelnen Besetzungs- und Desaktivierungsraten. Diese Situation ist in Gleichung (3) festgehalten. Aus apparativen Gründen liegt die untere Grenze im allgemeinen bei Lebensdauern von 10^{-4} s. Dies ist allerdings keine prinzipielle Grenze. Die obere Grenze der Lebensdauer ist durch die SLR-Raten bestimmt, entsprechend der Gleichung: $w_{uv} < k_u$.

Die ODMR ist somit der ESR durch den größeren Bereich der möglichen Lebensdauern des T_1 deutlich überlegen. Jedoch muß berücksichtigt werden, daß im Fall gleicher kinetischer Raten, d.h. Gleichbesetzung, kein ODMR-Signal detektiert werden kann, während mit Hilfe der ESR die Gleichbesetzung der Niveaus durch das angelegte Magnetfeld und die Boltzmannverteilung aufgehoben wird, und ein Signal (bei $\frac{1}{K} \geq 0,1s$) nachgewiesen werden kann.

2.2.2 Probenmaterial und Messung der Nullfeld-aufspaltungsparameter

Die Verwendung eines Magnetfeldes in der ESR erhöht einerseits die Nachweisempfindlichkeit, wenn Boltzmannverteilung vorliegt, andererseits erfordert sie in der Regel magnetisch verdünnte Einkristallproben. Diese sind für viele organische Moleküle nur schwer oder überhaupt nicht herzustellen, denn sie müssen folgenden drei Anforderungen genügen:

- a) Die Kristallstruktur des Wirts muß bekannt sein und die Kristallzüchtung sollte genügend große Einkristalle ergeben.

- b) Das Gastmolekül sollte sich so ins Wirtsgitter einbauen, daß es gerade ein Wirtsmolekül ersetzt und dessen Orientierung möglichst exakt einnimmt.
- c) Der T_1 Zustand des Gastmoleküls muß unter dem niedersten Triplettexcitonband des Wirts liegen.

Ist es möglich, einen solchen Kristall herzustellen, so können die $/D/-$ und $/E/-$ Werte erhalten werden, indem der Kristall im Magnetfeld für jeweils drei kanonische Orientierungen ($H \parallel x, y, z$) zwischen 0° und 180° rotiert wird, und die ESR-Signale $\Delta M_s = \pm 1$ winkelabhängig gemessen werden. Dies ist notwendig, da der Hamiltonoperator²⁷

$$H = \beta H \cdot \vec{g} \cdot S + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (4)$$

fünf unbekannte Größen g_{uu} , D und E enthält. Sie müssen durch eine selbstkonsistente Rechnung aus dem gemessenen "rotation pattern" nach Maki⁴⁶ oder Hutchison⁴ berechnet werden. Dies ist die klassische ESR-Methode, um die $/D/-$ und $/E/-$ Werte zu erhalten.

Nicht einkristalline Proben führen auf Grund der starken Anisotropie der $\Delta M_s = \pm 1$ Übergänge im allgemeinen zu breiten, schwer zu interpretierenden Signalen. Die Intensität des Übergangs ist dabei über die ganze Signalbreite verteilt.

Die Bestimmung der Nullfeldparameter durch die ODMR^{1,2} ist dagegen wesentlich einfacher. Da im Nullfeld gearbeitet wird, ist die Orientierung der Moleküle belanglos. Die Anisotropie der Mikrowellenübergänge führt deshalb nicht zu Signalen, deren Breite sich über die gesamte Nullfeldaufspaltung erstreckt. Es können somit Kristallpulver oder Gläser als Proben verwandt werden.

Das orientierte Mikrowellenfeld im Resonator⁴⁷ muß lediglich genügend Moleküle erreichen, um die Mikrowellenübergänge, die in den verschiedenen Ebenen des Moleküls polarisiert sind (siehe Kapitel 5.1), anregen zu können. Da der Hamiltonoperator²⁷ im Nullfeld den $\bar{g}$ -Tensor nicht enthält,

$$H = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S^2) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

lassen sich D und E , wie in Kapitel 2.1 beschrieben, durch die Detektion der drei Nullfeldübergänge bestimmen.

Es soll noch kurz darauf hingewiesen werden, daß in der ESR eine Reihe von Versuchen unternommen wurde, neben der geschilderten klassischen Methode die Nullfeldaufspaltungsparameter auch in Gläsern erhalten zu können.

De Groot und van der Waals⁴⁸ nutzten die geringere Anisotropie des $\Delta M_s = \pm 2$ Übergangs und konnten in Gläsern ein scharfes ESR-Signal detektieren. Die Theorie ergab, daß daraus der Wert für $D^* = (D^2 + 2E^2)^{1/2}$ erhalten werden kann. Die D - und E -Werte können damit jedoch nicht getrennt bestimmt werden.

Kurz darauf ist es gelungen^{49,50}, auch die $\Delta M_s = \pm 1$ Übergänge trotz der Anisotropie in Gläsern nachzuweisen. Die Übergänge sind jedoch schwach und treten häufig nicht vollständig auf, so daß eine Zuordnung sehr kritisch ist. Die Bestimmung der D - und E -Werte ist deshalb begrenzt.

Letztendlich wurde die Magnetophotoselektion⁵¹ verwandt, um mit polarisiertem Anregungslicht nur bestimmte orientierte Moleküle in der Probe anzuregen und den Triplettzustand mit ESR nachzuweisen. Die D - und E -Werte können erhalten werden.

Abschließend zur Diskussion der /D/- und /E/-Parameter soll darauf hingewiesen werden, daß man durch die geschilderten ESR-Methoden nur die Beträge und nicht die Vorzeichen von /D/ und /E/ festlegt. Hornig und Hyde⁵² haben ein Verfahren angegeben, in dem bei 4,2 K durch Intensitätsvergleich der $\Delta M_S = \pm 1$ Übergänge die Vorzeichen von /D/ und /E/ bestimmt werden. Es wurde bisher nur auf Naphthalin angewandt.

In Kapitel 6.2 wird für die untersuchten Verbindungen gezeigt, wie man mit Hilfe der ODMR die Vorzeichen festlegt. Dieses Verfahren ist eindeutiger als der Intensitätsvergleich, der in der ESR vorgenommen wird. Aus diesem und den geschilderten Gründen bietet die ODMR große Vorteile bei der Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter.

2.2.3 Hyperfeinfeldwechselwirkung

Die Hyperfeinfeldaufspaltung im angeregten Triplettzustand^{4,46,53} läßt sich mit Hilfe der ESR für ein-kristalline Proben nachweisen und deuten. Für Naphthalin⁴ ist sie etwa so groß, wie für das Anion des Naphthalins im Grundzustand. Die zwei Triplettelektronen führen also nicht zu einer größeren oder gar doppelten Hyperfeinfeldaufspaltung.

Im Nullfeld verschwindet die Hyperfeinfeldaufspaltung in erster Ordnung. Erst in zweiter Ordnung führt sie zu einem sehr kleinen Effekt, der in der ODMR für Protonen auf Grund der Linienbreite (0,5 MHz; mit hochreinen Einkristallproben sind bei 16 h Scanzeit unter extremen Bedingungen⁵⁴ ODMR-Linienbreiten von ≥ 200 KHz erreicht worden) bisher nicht eindeutig³⁰⁻³⁹ nachgewiesen werden konnte.

Für die Bestimmung der Hyperfeinfeldaufspaltung im Triplettzustand ist deshalb die ESR vorzuziehen.

2.2.4 Kernquadrupolwechselwirkung

Die Kernquadrupolwechselwirkung (Kernspin $I \geq 1$) verhält sich gerade umgekehrt wie die Hyperfeinfeldwechselwirkung. Sie führt im Nullfeld in erster Ordnung und im Hochfeld in zweiter Ordnung zu einer Aufspaltung³⁹. Für eine Reihe von Heterocyclen^{31-35, 38,39} und halogenierten Aromaten^{33,37} ist es deshalb mit Hilfe der ODMR gelungen (verschiedentlich in Verbindung mit einem ENDOR Nullfeldübergang), die Kernquadrupolkoppelkonstante e^2qQ und den Asymmetrieparameter η im angeregten Triplettzustand zu bestimmen.

Die ESR-Messungen von Maki et al.^{46,53} im Triplettzustand von Heteroaromaten zeigten erwartungsgemäß neben der Hyperfeinaufspaltung keine Hinweise auf eine Kernquadrupolwechselwirkung. Hier ist die ODMR der ESR vorzuziehen.

2.2.5 Kinetische Raten

Die kinetischen Raten lassen sich durch die ODMR leichter, vollständiger und direkter bestimmen. Die Einzelheiten enthält Kapitel 3. Der Nachteil der ESR besteht im wesentlichen darin, daß das Magnetfeld durch den Hamiltonoperator die Nullfeldspinfunktionen mischt, damit die Symmetrie verändert und zu abgewandelten Besetzungs- und Desaktivierungsraten führt. Schwoerer et al.¹⁶ haben gezeigt, daß die im Hochfeld gemessenen Verhältnisse wieder auf das Nullfeld zurückgerechnet werden können. Die Methode ist jedoch nur indirekt und die strahlenden Raten können nicht gemessen werden. Ferner ist zu bedenken, daß das

Magnetfeld die SLR erhöht⁴⁵, welche bei der Ratenbestimmung stört.

2.2.6 Phosphoreszenz / Fluoreszenz / Triplett-Triplett Absorption

Einen großen Vorteil besitzt jedoch die ESR gegenüber der ODMR. Sie vermag auch Triplettzustände zu detektieren, die nur strahlungslos desaktivieren. Diese sind weder durch optische Methoden, noch durch die ODMR nachzuweisen. Neuere Entwicklungen haben aber gezeigt, daß auch mit Hilfe der Fluoreszenz (FDMR)^{55, 56} bei genügend starken Pumpzyklen oder mit Hilfe der Triplett-Triplett Absorption (TADMR)^{57,58,21} durch leichte Abwandlungen des ODMR-Experiments strahlungslos desaktivierende Triplettzustände nachgewiesen werden können.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß auch die hochauflösende optische Zeeman-Spektroskopie⁵⁹ Nullfeldaufspaltungsparameter, einschließlich der Vorzeichen und einen Teil der Gesamtdesaktivierungsraten k_u bestimmen kann. Jedoch besitzt sie alle, mit dem Magnetfeld verbundenen Nachteile, insbesondere die Forderung nach magnetisch verdünnten Einkristallen und deren Orientierung.

Tabelle 1 faßt die diskutierten Verhältnisse zusammen. Einige Gesichtspunkte sind zusätzlich enthalten.

Tabelle 1: Vergleich ESR / ODMR

Sachverhalt	ESR	ODMR
Empfindlichkeit	10^9 Spins	10^4 Spins
T_1 Lebensdauer	$\geq 0,1$ s	10^{-4} s - ca. 20 s (SLR)
Probe	magnetisch verdünnter Einkristall, eventuell Gläser	mikrokristallines Pulver oder Gläser
Nullfeldaufspaltungssparameter D, E	rotation pattern $\Delta M_S = \pm 1$, Einkristall $\Delta M_S = \pm 2$, Gläser D* $\Delta M_S = \pm 1$, Gläser Zuordnung? Magnetophoto- selektion $\Delta M_S = \pm 1$, Gläser Vorzeichen?	3 Nullfeldübergänge bestimmen, Vorzeichen eindeutig
HF-Wechselwirkung	bestimmbar, 1. Ordnung	nicht bestimmbar, 2. Ordnung
NQ-Wechselwirkung	nicht bestimmbar, 2. Ordnung	bestimmbar, 1. Ordnung
kinetische Raten	indirekt, ohne strahlende Raten	direkt, alle Raten
Phosphoreszenz	nicht notwendig	notwendig, eventuell ausweichen auf FDMR oder TADMR
Phosphoreszenzschwingungsbanden	-	Symmetrie bestimmbar

magnetische Achsen	bestimmbar	bestimmbar
Orbitalsymmetrie von T_1	nicht bestimmbar	bestimmbar (polarisierte Mikrowellen)
Untersuchung von Excitonprozessen	möglich	möglich
SLR-Untersuchungen	möglich	möglich
Untersuchung des Starkeffekts in T_1	-	möglich
Untersuchung von Kohärenzphänomenen in T_1 (Spin-Echos, Spin-locking etc.)	möglich	möglich
Apparative Unterschiede	Magnetfeld (variierbar)	Nullfeld
	feste MW-Frequenz	durchstimbare MW-Frequenz
	Detektion der Mikrowellenabsorption im allgemeinen $T \geq 4,2 \text{ K}$	Detektion der Änderung der Phosphoreszenzintensität
	-	$T \leq 1,5 \text{ K}$
		hochauflösende optische Spektroskopie

3. Die angewandten ODMR Methoden am Beispiel von 1,2-Benzocoronon

3.1 Das cw-ODMR-Experiment

Die cw-ODMR-Methode wurde bereits in Kapitel 2.1 als grundsätzliches ODMR-Experiment ausführlich geschildert. Sowohl die Mikrowelle wie auch das Anregungslicht bestrahlen während der Signalaufnahme konstant die Probe. Das Experiment liefert die Resonanzfrequenzen und die Nullfeldaufspaltungsparameter. In Kapitel 6.2 sind diese Größen mit den entsprechenden ODMR-Spektren für 1,2-Benzocoronon (BC), gelöst in n-Nonan, zusammengestellt. Ferner geht aus Kapitel 6.2 hervor, wie die energetische Folge der Nullfeldniveaus für die untersuchten Verbindungen festgelegt wurde. Die folgenden Experimente setzen auf Grund dieser Ergebnisse das in Abbildung 5 dargestellte Termschema für BC voraus.

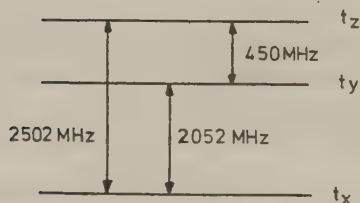


Abb. 5: Triplett nullfeldaufspaltung für 1,2-Benzocoronon

3.2 Das MIDP-Experiment

Mit Hilfe des MIDP-Experiments^{60-63,24} (microwave induced delayed phosphorescence) können die Gesamtdesaktivierungsraten k_u , der Konversionsfaktor f , die strahlenden Raten k_u^r , eventuell die Gleichgewichtspopulationen N_u und damit rechnerisch nach Gleichung (2) die ISC-Raten K_u bestimmt werden.

Die kinetische Analyse des Experiments, die zu den oben genannten Raten führt, soll stellvertretend für alle anderen kinetischen ODMR-Experimente kurz dargestellt werden. Dies erscheint notwendig, um das Verständnis zu wahren. Ferner leiten sich daraus die experimentellen Anforderungen ab, und die verschiedenen Methoden lassen sich günstiger vergleichen.

Zur Durchführung des Experiments wird die Probe bei 1,3 K (isolierte Nullfeldniveaus) optisch gepumpt, so daß sich in den Triplettnullfeldniveaus eine Gleichgewichtspopulation einstellt. Ist dies erreicht, nimmt ein Photoverschluß zum Zeitpunkt $t = 0$ das Anregungslicht weg, und das Phosphoreszenzsignal klingt mit der Entvölkerung der Nullfeldniveaus ab. Die drei Niveaus desaktivieren jedoch entsprechend ihrem k_u -Wert verschieden schnell.

Zur einfacheren Erklärung sei zunächst vorausgesetzt, daß das Niveau t_z wesentlich schneller desaktiviere ($k_z \gg k_x$) und stärker strahle ($k_z^r > k_x^r$) als das Niveau t_x . Dann ist bei ähnlicher Bevölkerung das Niveau t_z zum Zeitpunkt $t_1 \geq 5 k_z^{-1}$ nahezu leer, während das Niveau t_x noch Population trägt. Das heißt:

$$N_x(t_1) \gg N_z(t_1).$$

(Die Gültigkeit dieser Ungleichung wird im Experiment jeweils überprüft.)

Führt man nun mit einem Mikrowellenfeld sehr rasch durch die Resonanzstelle $t_x - t_z$, so steigt das Phosphoreszenzsignal durch die plötzliche Umpopulation von t_x nach t_z stark an. Die Höhe $h_{xz}(t_1)$ dieses Signals ist, wie man leicht einsieht, gegeben durch

$$h_{xz}(t_1) = c (\Delta N_z k_z^r + \Delta N_x k_x^r), \quad (5)$$

wobei ΔN_z und ΔN_x die Änderungen der Population angeben und c eine Apparatekonstante ist. Da der Resonanzdurchgang gegenüber der Lebensdauer der Niveaus sehr schnell erfolgt ($\frac{dv}{dt} \geq 50 \cdot \Delta v k_u$, v = Mikrowellenfrequenz, Δv = ODMR-Linienbreite), hat sich die Population insgesamt praktisch nicht geändert:

$$\Delta N_z + \Delta N_x = 0.$$

Beträgt die Populationsdifferenz im Moment t_1 vor dem Resonanzübergang $N_x(t_1) - N_z(t_1)$, so gibt der Konversionsfaktor f den Anteil der Populationsdifferenz an, der durch die Mikrowellenresonanz zwischen t_x und t_z gewechselt wird. Damit gilt:

$$\Delta N_z = - \Delta N_x = f_{xz} (N_x(t_1) - N_z(t_1)) \quad (6)$$

und somit:

$$h_{xz}(t_1) = c f_{xz} [N_x(t_1) - N_z(t_1)] (k_z^r - k_x^r).$$

Da nach der Zeit t_1 die Näherung $N_z(t_1) \ll N_x(t_1)$ zutrifft, und ferner unter den experimentellen Bedingungen

die Population in t_x abklingt nach

$$N_x(t) = N_x e^{-k_x t},$$

gilt für

$$h_{xz}(t_1) = c f_{xz} N_x e^{-k_x t} (k_z^r - k_x^r) \quad (7).$$

Führt man die Mikrowellenresonanz zu verschiedenen Zeitpunkten t_1 nach Schließen des Photoverschlusses ($t = 0$) durch, so nimmt mit zunehmenden Zeiten t_1 die Höhe des MIDP-Signals ab. Die Abnahme verläuft nach Gleichung (7) exponentiell mit dem Exponenten k_x . Trägt man somit $\ln(h_{xz}(t_1))$ gegen t_1 auf, so ergibt sich aus der Steigung k_x .

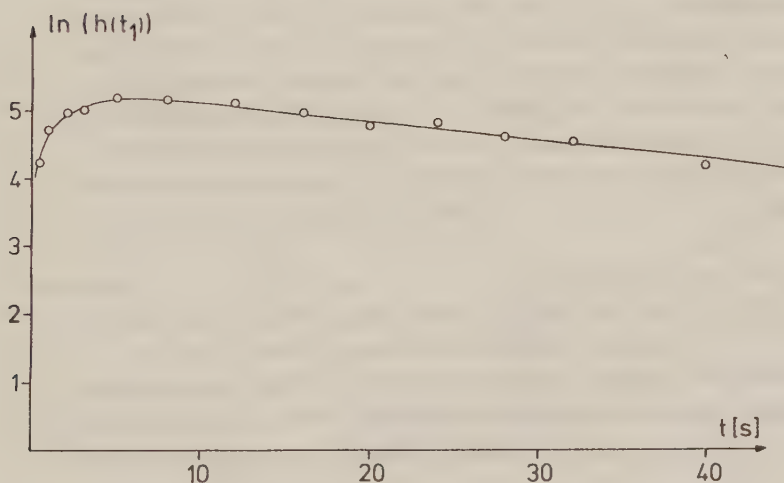


Abb. 6: $\ln(h_{xz}(t_1))$ als Funktion der Zeit für die $t_x - t_z$ Resonanz von 1,2-Benzocoronen

Abbildung 6 stellt einen solchen Zusammenhang für BC in Site B dar. Man erkennt, daß die Punkte nur für $t_1 \geq 15$ s auf einer Geraden liegen. Erst ab dieser Zeit ist die oben eingeführte Näherung $N_z \ll N_x$ innerhalb der experimentellen Genauigkeit gültig.

MIDP-Signale für BC als Funktion der Zeit t_1 sind in Abbildung 7 dargestellt. Die Signalhöhen der vier hintereinandergesetzten Experimente sind direkt proportional der Besetzung des t_x -Niveaus zu den jeweiligen Zeiten $t_1 = 40$ s - 70 s. Deutlich zeigen die Spektren, wie die Population in t_x mit zunehmender Zeit abnimmt.

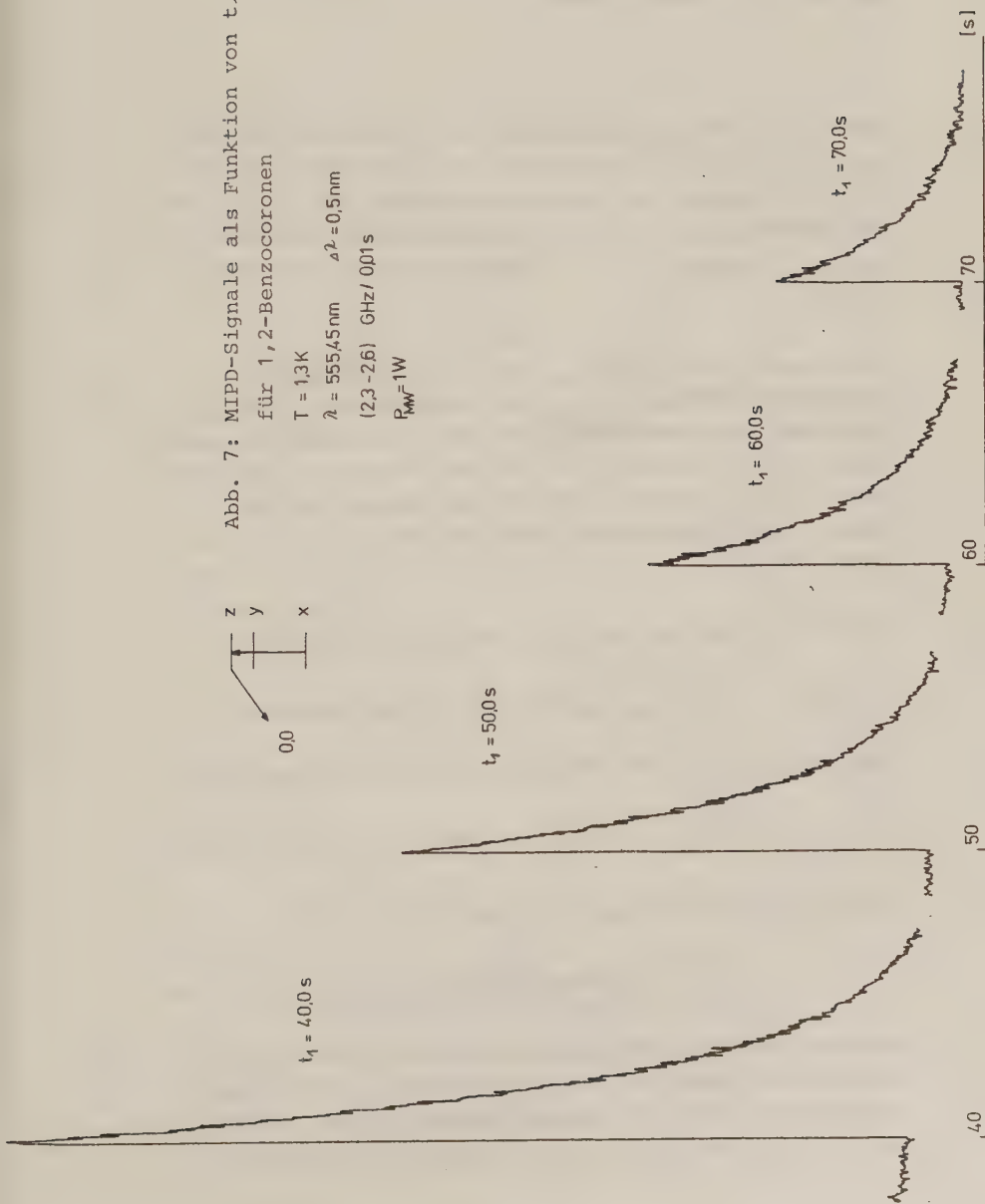
Zur Erklärung des Experiments wurde bisher vorausgesetzt, daß die Zuordnung der gemessenen kinetischen Werte zu t_z , t_y , t_x bereits getroffen werden konnte. In Wirklichkeit ist dies natürlich nicht der Fall. Geht man von Abbildung 5 aus, und führt ein MIDP-Experiment mit der Resonanzfrequenz $t_x - t_z = 2502$ MHz durch, so kann die erhaltene kinetische Rate sowohl k_x als auch k_z sein, je nachdem, ob t_z schneller desaktiviert und stärker strahlt als t_x oder umgekehrt. In jedem Falle stellt die gemessene Desaktivierungsrate aber die des langsamer abklingenden Niveaus dar. Dies geht aus den Voraussetzungen (im Beispiel $N_z \ll N_x$, $k_z \gg k_x$) für das Experiment hervor.

Da für BC sowohl die $t_x - t_z$ als auch die $t_x - t_y$ Resonanz zu MIDP-Signalen führte, deren Höhenanalyse $\ln(h(t_1)) = f(t)$ denselben Wert ergab, mußte dieser Wert k_x zugeordnet werden. Ergebnisse der weiteren ODMR-Untersuchungen bestätigten diese Zuordnung. Damit ist sichergestellt, daß t_x die kleinste Desaktivierungsrate besitzt:

$$k_x < k_y, k_z \quad (8)$$

Abb. 7: MIPD-Signale als Funktion von t_1
für 1,2-Benzocoronon

$T = 1,3\text{K}$
 $\lambda = 555,45\text{nm}$ $\Delta\lambda = 0,5\text{nm}$
(2,3 - 2,6) GHz / 0,01s
 $P_{\text{MW}} = 1\text{W}$



Da ferner die MIDP-Signale von BC für die oben genannten Resonanzen positiv waren, folgt mit Gleichung (8) für die strahlenden Raten:

$$k_x^r < k_y^r, \quad k_z^r \quad (9)$$

Sind diese Größenverhältnisse den einzelnen Nullfeldniveaus einmal zugeordnet und ist k_x bestimmt, so ergibt die Messung des Konversionsfaktors und die Analyse der MIDP-Signalform für BC die Desaktivierungsraten k_y und k_z . Dies soll in den folgenden Abschnitten gezeigt werden.

Der Konversionsfaktor f_{xz} läßt sich durch zwei Resonanzdurchgänge $t_x - t_z$ nach den Zeiten t_1 und t_2 bestimmen. Die Zeitdifferenz $t_2 - t_1$ muß dabei so groß sein ($t_2 - t_1 \geq 5 \cdot k_z^{-1}$), daß das Niveau t_z , das Population durch den ersten Resonanzdurchgang zur Zeit t_1 erhielt, vor dem zweiten Durchgang bereits wieder entleert ist.

Zur Zeit t_2 besitzt das t_x Niveau die Population:

$$N_x(t_2) = (1 - f_{xz}) N_x(t_1) \exp(-(t_2 - t_1)k_x)$$

Damit ergibt sich die Höhe für das zweite MIDP-Signal

$$h_{xz}(t_2) = cf_{xz}(1 - f)N_x(t_1) \exp(-(t_2 - t_1)k_x) (k_z^r - k_x^r)$$

und das Verhältnis $h_{xz}(t_1) / h_{xz}(t_2)$ führt zu

$$f_{xz} = 1 - \frac{h_{xz}(t_2)}{h_{xz}(t_1) \exp(-(t_2 - t_1)k_x)} \quad (10)$$

Entsprechend der geschilderten Definition des Konversionsfaktors bedeutet $f = 0,5$ Sättigung und $f = 1,0$ völlige Inversion der Besetzungsverhältnisse. Abbildung 8 zeigt einige Beispiele zur Bestimmung des Konversions-

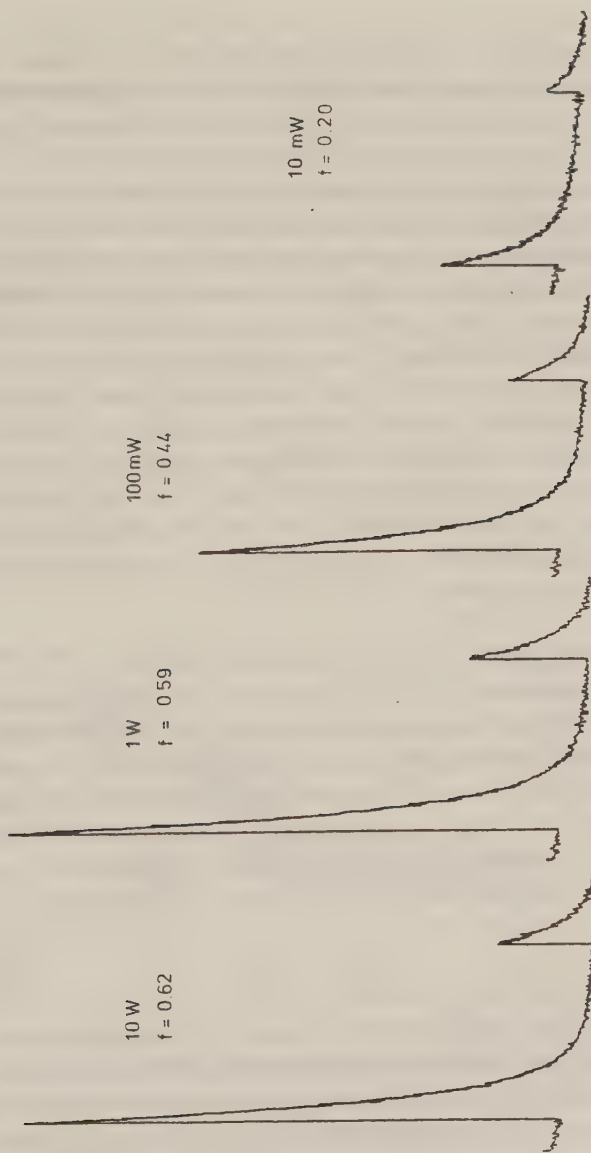


Abb. 8: Konversionsfaktor als Funktion der Mikrowellenleistung für 1,2-Benzocoronene

faktors der $t_x - t_z$ Resonanz für BC nach Gleichung (10). Daraus geht hervor, daß f von der Mikrowellenleistung abhängt und größer als 0,5 gefunden werden kann.

Der Inversionsfaktor ist jedoch nicht allein eine Funktion der Mikrowellenleistung, sondern auch der Geschwindigkeit des Resonanzdurchganges, d.h. des Verhältnisses Mikrowellenvorschub zu ODMR-Linienbreite. In manchen Experimenten ließen sich durch eine günstige Abstimmung von Mikrowellenleistung und Geschwindigkeit des Resonanzdurchganges f -Werte von 0,95 erreichen. Diese hohe partielle Inversion hat für MIDP-Experimente, wie auch für alle anderen kinetischen ODMR-Experimente, große Bedeutung, da sie die Signalhöhe und damit die Empfindlichkeit steigert. Es sollen deshalb kurz die Zusammenhänge erläutert werden, die eine experimentelle Verifizierung großer f -Werte ermöglichen.

Die Beobachtung $f > 0,5$ geht auf den von Harris^{44,65-67} und J. Schmidt et al.⁶⁸⁻⁷⁰ untersuchten Effekt zurück, wonach sich das Triplettspinsystem im Nullfeld kohärent an ein starkes Mikrowellenfeld ankoppeln kann. In der NMR-Pulsspektroskopie⁷¹ kommen solche Kohärenzphänomene ebenfalls vor. Dort erzeugt ein π -Puls, der während der Zeit t und mit der magnetischen Feldkomponente H_1 des RF-Feldes auf die Probe einwirkt, Inversion.

$$\pi = \gamma H_1 t \quad (11)$$

(γ stellt das gyromagnetische Verhältnis dar) J. Schmidt et al.⁶⁸ konnten zeigen, daß dieselbe Relation auch für das Triplettspinsystem im Nullfeld gilt. H_1 ist dabei die magnetische Komponente des Mikrowellenfeldes, und t ist die Zeit, während der dieses Mikrowellenfeld in der Resonanzstelle liegt. Die Größe von H_1 ist durch die Mikrowellenleistung bestimmt, während t durch die Geschwindigkeit des Resonanzdurchganges festgelegt

wird. Man erkennt, daß die experimentellen Bedingungen für hohe Empfindlichkeit (Inversion) des MIDP-Experiments wegen der auftretenden Kohärenzphänomene durch Gleichung (11) beschrieben wird. Es ist deshalb ratsam, vor jeder Messung zuerst H_1 und t durch Mikrowellenleistung und Frequenzvorschub zu optimieren. Völlige Inversion, d.h. $f = 1,0$, läßt sich auf Grund der Relaxationseffekte, die der kohärenten Kopplung entgegenwirken, nicht herstellen.

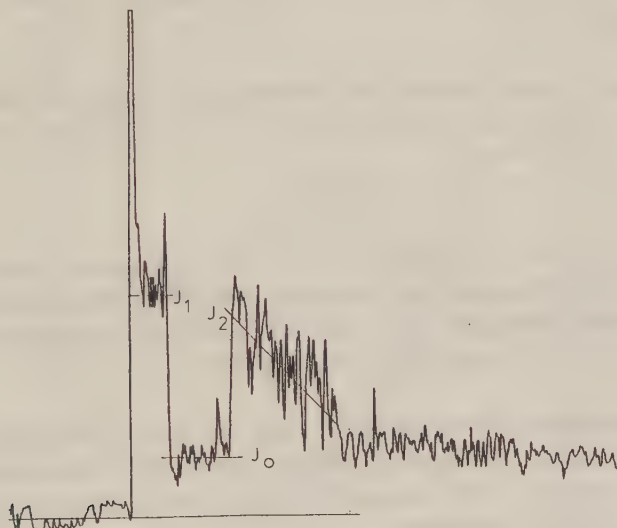


Abb. 9: Konversionsfaktor der t_x - t_z Mikrowellenresonanz von 1,2-Benzocoronen

Abbildung 9 zeigt einen Versuch, bei dem Inversion zu 95 % erreicht wurde. Nach einer Population des Triplett-systems durch einen Lichtblitz, der die Niveaus t_z und

t_y bevölkerte, wird das System für 300 ms sich selbst überlassen. Bei J_0 führt ein $t_x - t_z$ Resonanzdurchgang zur fast völligen Inversion durch kohärente Kopplung. Die Besetzung wechselt dabei zu 95 % vom t_z Niveau auf das leere t_x Niveau. Durch die starke Abnahme der Phosphoreszenz wird dieser Vorgang sichtbar ($k_z^r \gg k_x^r$). Nach weiteren 400 ms überträgt ein zweiter Resonanzdurchgang erneut 95 % der Bevölkerung von t_x nach t_z und die Phosphoreszenzintensität erreicht beinahe wieder mit J_2 ihren ursprünglichen Wert. Danach klingt die Besetzung in t_z durch die große Desaktivierungsrate k_z ab. Das Experiment entspricht in der NMR in etwa dem Einstrahlen von zwei π -Pulsen.

Aus einem solchen Versuch kann ebenfalls die Konversionsrate f mit Hilfe der Gleichung (12)

$$f = 1 - \frac{1}{2} \frac{J_2 - J_0}{J_1 - J_0} \quad (12)$$

ermittelt werden. Gleichung (12) setzt im Gegensatz zur Gleichung (10) voraus, daß die Zeit zwischen den beiden Mikrowellendurchgängen kurz ist gegenüber den Desaktivierungsvorgängen k_u der Nullfeldniveaus.

Ist der Konversionsfaktor durch eine der beiden Möglichkeiten bestimmt, so lassen sich die Desaktivierungsraten k_y und k_z durch die im folgenden geschilderte Analyse des MIDP-Signals bestimmen.

Abbildung 10 stellt ein zu diesem Zweck aufgenommenes MIDP-Signal dar. Der Photoverschluß wurde bereits 25 s vor der Aufnahme des Signals betätigt. Die Phosphoreszenz klingt ab und zur Zeit t_1 am Punkt B ist das t_z -Niveau bereits entleert. Die Mikrowellenresonanz $t_x - t_z$ führt wieder zur Bevölkering von t_z , und das Signal klingt vom

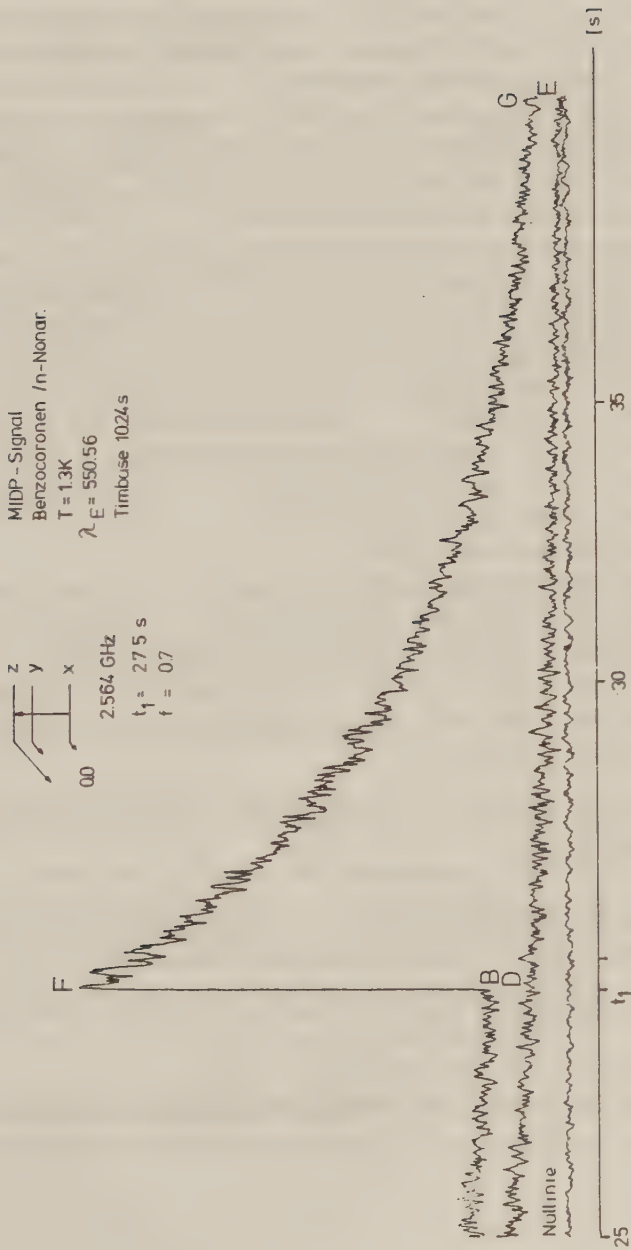


Abb. 10: Analyse eines MIDP-Signals von 1,2-Benzocoronene

Punkt F an, entsprechend der schnellen Entvölkerung von t_z , erneut ab. Der Teil F - G des Signals ist also wesentlich der Desaktivierung von t_z zuzuschreiben. Da aber auch t_y und t_x während dieses Teils, wenn auch geringer, strahlend desaktivieren und in F - G enthalten sind, muß die richtige Basislinie zur Auswertung von F - G gefunden werden. Dazu nimmt man die Kurve D - E auf, die durch cw-Einstrahlung der Resonanzfrequenz $t_x - t_z$ während des gesamten Abklingvorganges entsteht. Hiermit entvölkert sich t_x über t_z , und am Punkt D besitzen weder t_x noch t_z Population. Die Kurve D - E gibt somit nur noch die Strahlung aus dem t_y -Niveau wieder. Da der Punkt B, wie bereits ausgeführt, ausschließlich durch Strahlung aus t_y und t_x herrührt, entspricht B - D der Strahlung aus t_x . Von dieser bleibt aber nach dem Mikrowellendurchgang nur der Anteil $(1 - f)$ übrig, der mit $\exp(-(t-t_1)k_x)$ für $t > t_1$ abklingt. Somit ergibt sich die Basislinie für G - F aus der berechneten Kurve $(B - D)(1 - f) \exp(-(t-t_1)k_x)$ und der experimentell gewonnenen Kurve D - E. Beide Teile repräsentieren zusammen die abklingende Strahlung aus t_x und t_y . Wird dieser Anteil aus dem Desaktivierungsvorgang F - G abgezogen, so stellt die Differenz die zeitliche Abnahme der Population in t_z dar. Eine logarithmische Auftragung liefert k_z .

Einstrahlen der $t_x - t_y$ Resonanz führt bei entsprechendem Vorgehen zu k_y .

Aus dem beschriebenen Signal in Abbildung 10 lassen sich auch die relativen strahlenden Raten berechnen. Die Strahlung B - D resultiert aus der Besetzung des Niveaus t_x : $B - D = cN_x(t_1) k_x^r$.

Der Quotient aus Signalhöhe h_{xz} und B - D:

$h_{xz}/(B - D)$ liefert das strahlende Ratenverhältnis:

$$\frac{k_z^r}{k_x^r} = \frac{h_{zx}}{(B - D) f_{zx}} + 1 \quad (13)$$

Entsprechend führt die $t_x - t_y$ Resonanz zu dem Verhältnis k_y^r / k_x^r , womit die relativen strahlenden Raten der drei Nullfeldniveaus festgelegt sind.

Die Bestimmung der Gleichgewichtspopulationen N_u konnte mit Hilfe der MIDP-Messungen für die untersuchten Verbindungen nicht durchgeführt werden, da das Desaktivierungsverhalten der Niveaus dies nicht zuließ. Damit waren auch die ISC-Raten K_u über MIDP-Experimente nicht zugänglich.

Die Ergebnisse der MIDP-Untersuchungen für die drei Coronenverbindungen sind in den Tabellen 11 bis 13 und 16 in den Kapiteln 6.1.1.3 und 6.3.1 enthalten.

Um die geschilderten MIDP-Experimente durchführen zu können, müssen folgende gegenüber Kapitel 2.1.2 weitergehende Forderungen an die ODMR-Anlage gestellt werden:

- 1) Photoverschluß, mit Verschußzeiten < 1 ms.
- 2) Veränderbare Mikrowellenleistung bis minimal 1 W.
- 3) Gate-Steuerung der Mikrowellenleistung, da die hohen Leistungen nur äußerst kurzzeitig bei $T \leq 1,5$ K angelegt werden dürfen.
- 4) Möglichst breit variierbarer Mikrowellenfrequenzvorschub (zwischen 0,01 GHz/s und 500 GHz/s).
- 5) Anpassung der Geschwindigkeit des Registriersystems (Zählzyklen im Photon Counting System, Dwelltime im

Computer, etc.) an die Desaktivierungsprozesse.

- 6) Entsprechend vielseitige, untereinander koppelbare Pulsgeneratoren, die die einzelnen Vorgänge (Photoverschluß, MW-Durchgang, MW-Gate, Registriersystem) in den richtigen Zeitablauf des Experiments einfügen.
- 7) CAT-Technik für das MIDP-Signal.
- 8) Durchführung der MIDP-Höhenanalyse und der MIDP-Signalanalyse, insbesondere das Berechnen der Basislinie durch den Computer, möglichst sofort nach Aufnahme des Spektrums.

3.3 Das "fast passage"-Experiment

Harris et al.⁶⁴ und Maki et al.^{72,73} haben das "fast passage" Experiment als neue Technik in die ODMR eingeführt. Unter günstigen Bedingungen liefert es die Desaktivierungsraten k_u , die relativen strahlenden Raten k_u^r , die Gleichgewichtspopulationen N_u und über Gleichung (2) die ISC-Raten K_u . Die kinetische Analyse des Experiments, die zu den genannten Raten führt, ist den Darstellungen im vorhergehenden Kapitel 3.2. ähnlich. Einzelheiten gehen aus den Originalarbeiten hervor. Hier soll lediglich die Durchführung und die Anwendung der Methode, insbesondere im Vergleich zur MIDP-Technik erörtert werden.

Die optische Anregung pumpt ständig während des gesamten Experiments die Triplettnullfeldniveaus bei $T \leq 1,5$ K (isolierte Niveaus). Ein schneller Mikrowellendurchgang stört plötzlich die eingestellte Gleichgewichtspopulation

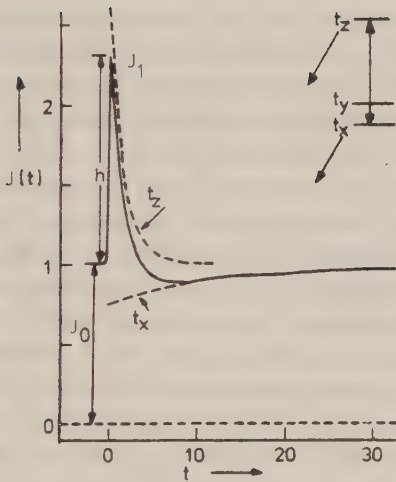


Abb. 11: fast passage-Signal für einen t_x - t_z Mikrowellendurchgang

und erzeugt partielle Inversion, worauf das System in die vorige Gleichgewichtslage zurückkehrt. Der Einschwingvorgang, bei dem die in Abbildung 11 dargestellte Signalform entsteht, wird beobachtet. J_0 bedeutet die Phosphoreszenzintensität bei Gleichgewichtspopulation, J_1 die Intensität sofort nach dem Mikrowellendurchgang und $\Delta J(t)$ die zeitlich abklingende Änderung der Phosphoreszenzintensität.

Für einen Resonanzdurchgang $t_x - t_z$, der zur Zeit $t = 0$ stattfindet, charakterisiert $\Delta J_{xz}(t)$ den Verlauf des Einschwingens:

$$\Delta J_{xz}(t) = c f_{xz} (N_x - N_z) [k_z^r \exp(-k_z t) - k_x^r \exp(-k_x t)] \quad (14)$$

(Die Bezeichnung der Größen ist wie für das MIDP-Experiment gewählt.)

$\Delta J_{xz}(t)$ setzt sich demnach aus den Abklingvorgängen der beiden Niveaus t_z und t_x zusammen, welche durch die strahlenden Raten k_z^r und k_x^r gewichtet werden. Da beide Abklingprozesse ein unterschiedliches Vorzeichen besitzen, wirken sie sich entgegen und führen für $k_z \neq k_x$ zu einem, verglichen mit der J_0 -Linie, durchhängenden fast passage-Signal (Abbildung 11). Für alle drei prinzipiell möglichen Mikrowellenübergänge ergibt sich eine Reihe von kinetischen Gleichungen, deren Anwendung nur in einigen Fällen sinnvoll ist und Vorteile bietet. Entscheidend dafür ist jeweils die Zahl der Nullfeldniveaus, welche in die zur Detektion dienende Phosphoreszenzbande strahlen. Je geringer diese Zahl ist, desto weniger unbekannte Parameter enthalten die kinetischen Gleichungen und desto günstiger lassen sich die Raten gewinnen. Folgende wichtige Fälle sollen diskutiert werden:

- 1) Ist in Gleichung (14) $k_z^r \gg k_x^r$, so besteht das fast passage-Signal in guter Näherung nur aus dem Abklingvorgang des t_z -Niveaus und $\ln(\Delta J_{xz}(t))$, gegen t aufgetragen, liefert k_z . Aus dem Spektrum ist das Vorliegen einer solchen Situation erkennbar, wenn das Signal nicht durchhängt und angenommen werden kann, daß $k_z \neq k_x$ ist. Entsprechendes gilt für $k_x^r \gg k_z^r$, etc.

Häufig läßt sich eine Phosphoreszenzbande finden, in die nur eines der beiden, durch die Mikrowelle verknüpften Nullfeldniveaus strahlt. Dann gelangt man mit der fast passage-Methode schnell und einfach zu der Desaktivierungskonstanten dieses Niveaus. Das Verfahren

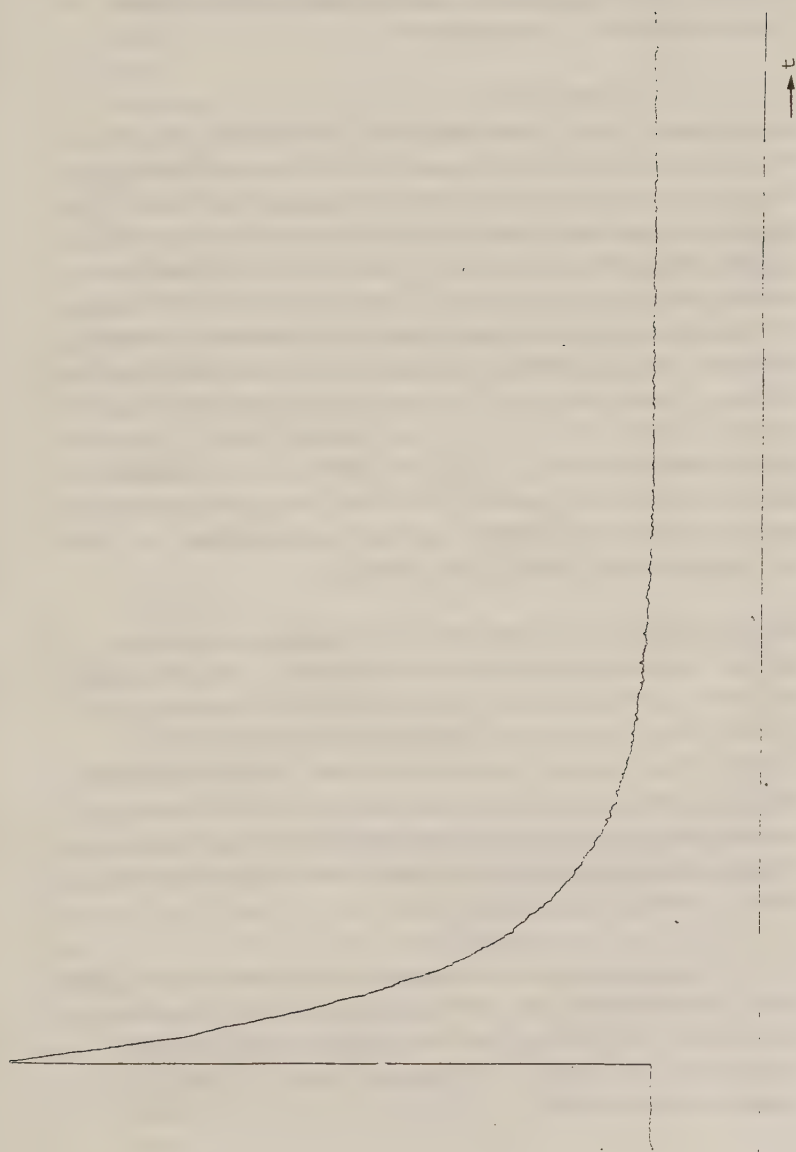


Abb. 12: fast passage-Signal für 1,2-Benzocoronene

ist in einem solchen Fall der MIDP-Analyse gleichzustellen, beziehungsweise - auf Grund der günstigeren CAT-Möglichkeit - vorzuziehen.

Ein Beispiel (Abbildung 12) stellt das fast passage-Signal des $t_x - t_z$ Übergangs dar, das für BC in der 0-0 Bande der Site B aufgenommen wurde. Das Signal klingt ohne durchzuhängen auf die J_0 -Linie ab. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit trifft der oben geschilderte Fall zu, und die Desaktivierungsrate ergibt sich zu $k_z = 0,50 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt gut mit den aus der MIDP-Signalanalyse gewonnenen Werten überein, die zu einem Mittelwert von $k_z = 0,48(7) \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$ führen. Ferner beträgt die durch MIDP-Experimente gemessene strahlende Rate k_z^r das 20fache von k_x^r , so daß die Voraussetzung $k_z^r \gg k_x^r$ gut erfüllt ist. Dieses Beispiel zeigt, wie sich MIDP- und fast passage-Experimente gegenseitig ergänzen und die Ergebnisse, wie auch die Zuordnungen, überprüfbar werden.

- 2) Desaktiviert ein Niveau nur strahlungslos, so kann dessen Einschwingvorgang nach Gleichung (14) mit Hilfe des fast passage-Signals nicht beobachtet werden, und die Desaktivierungsrate ist nicht zugänglich. Dies stellt einen großen Nachteil der fast passage-Methode dar, da häufig zumindest eines der Nullfeldniveaus nahezu strahlungslos abklingt. In BC wie auch in den anderen Coronenderivaten desaktiviert beispielsweise das t_x Niveau strahlungslos.

Die Desaktivierungsrate eines solchen Dunkelniveaus läßt sich jedoch durch die MIDP-Höhenanalyse gut bestimmen. Dabei wird die Population des Dunkelniveaus zu verschiedenen Zeiten t_1 - wie beschrieben - in ein strahlendes Niveau gehoben und über die MIDP-Signalhöhe

detektiert. Die Desaktivierungsrate des t_x -Niveaus der Coronenverbindungen konnte nur so gemessen werden. BC diente bereits in den Abbildungen 8 und 9 als Beispiel.

- 3) Strahlen beide durch die Mikrowellenresonanz kurzzeitig verbundene Niveaus, so muß die Signalform durch einen Fit⁷⁴ mit den Parametern der Gleichung (14) angepaßt werden. Dafür ist es günstig, einen Teil der Konstanten bereits zu kennen, um die Genauigkeit des Fits zu verbessern. Dieses Verfahren ist nur dann zweckmäßig, wenn die kinetischen Werte nicht anders zu erhalten sind. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde diese Möglichkeit nicht angewandt.

- 4) Aus Gleichung (14) folgt für die Signalthöhe bei $t = 0$:

$$h_{xz} = \Delta J(t=0) = cf_{xz} (N_x - N_z) (k_z^r - k_x^r) \quad (15)$$

- a) Ein fast passage-Signal entsteht demnach nur, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$N_x \neq N_z \quad \text{und} \quad k_z^r \neq k_x^r .$$

Dieselben Voraussetzungen gelten auch für die Aufnahme eines ODMR-Spektrums. Ein MIDP-Signal erscheint dagegen auch, selbst wenn die Gleichgewichtspopulationen gleich groß sind. Hier müssen die Relationen $k_z^r \neq k_x^r$ und $k_z \neq k_x$ erfüllt sein. Man überzeugt sich davon leicht durch die Erörterungen im vorhergehenden Kapitel.

b) Für Resonanzniveaus, die beide in eine Schwingungsbande strahlen, ergeben sich bei bekannten strahlenden Raten mit Gleichung (15) die Gleichgewichtspopulationen und umgekehrt. Dafür nimmt man die fast passage-Signale für zwei verschiedene Resonanzübergänge (z.B. $t_x - t_z$ und $t_x - t_y$) mit dem jeweils zugehörigen J_0 auf. Die Quotienten aus h_{uv} und J_0 (z.B. h_{xz} / J_0 und h_{xy} / J_0) führen dann zu den relativen Gleichgewichtspopulationen.

- 5) Strahlt nur ein Niveau in eine Schwingungsbande, z.B. $k_z^r \gg k_x^r$, so lassen sich die relativen Gleichgewichtspopulationen sehr einfach bestimmen. Für die $t_x - t_z$ Resonanz gelangt man zu folgender Gleichung:

$$\frac{N_x}{N_z} = \frac{J_1^{xz}/J_0 + f_{xz} - 1}{f_{xz}} \quad (16)$$

Der Mikrowellenübergang $t_y - t_z$ führt entsprechend zu $\frac{N_y}{N_z}$, womit die relativen Gleichgewichtspopulationen festgelegt sind.

Für BC ergab eine entsprechende Messung in Site B die relativen Gleichgewichtspopulationen

$$N_z : N_y : N_x = 0,62 : 0,77 : 1,00.$$

Die beiden fast passage-Signale für $t_x - t_z$ und $t_y - t_z$ entstanden durch je 50 Scans.

Der Wert J_1 reagiert sehr empfindlich auf Scans, die in ihrem zeitlichen Ablauf nicht exakt übereinstimmen und wird deshalb bei hohen Scanzahlen gegenüber J_0 meist als zu klein, keinesfalls aber als zu groß ermittelt. Der Feh-

ler für die relativen Gleichgewichtspopulationen von BC liegt deshalb in zu großen Werten für N_z und N_y gegenüber N_x . Der tatsächliche Fehler der Messung ist nicht richtig zu ermitteln, da die Abweichungen vom korrekten Wert nur in einer Richtung erfolgen.

Für kinetische Konstanten die aus J_1/J_0 bzw. $h = J_1 - J_0$ gewonnen werden, sollten fast passage-Spektren mit möglichst geringer Scanzahl verwandt werden, sofern die Signalintensität dies zuläßt. Mehrere Spektren mit geringer Scanzahl führen hier zu einem besseren Ergebnis als ein Spektrum mit hoher Scanzahl. Werte, die aus der Analyse des Einschwingvorgangs eines fast passage-Signals hervorgehen, benötigen dagegen ein gutes Signal/Rauschverhältnis der Einschwingkurve und werden durch hohe Scanzahlen genauer.

Für BC errechnen sich die relativen ISC-Raten aus den Gleichgewichtspopulationen und den Desaktivierungsraten mit Hilfe von Gleichung (2) zu:

$$K_z : K_y : K_x = 0,96 : 1,00 : 0,17.$$

Abschließend ist festzustellen, daß die fast passage-Methode, für sich angewandt, nur in wenigen günstigen Fällen zur Bestimmung sämtlicher Raten führt, da sie voraussetzt, daß jedes Nullfelddniveau zumindest in eine Schwingungsbande strahlend desaktiviert. In Verbindung mit der MIDP-Technik lassen sich jedoch alle kinetischen Parameter ermitteln und zum Teil gegenseitig überprüfen.

Apparativ stellt das fast passage-Experiment dieselben Anforderungen an die ODMR-Anlage - ausgenommen des Photoverschlusses - wie die MIDP-Methode.

3.4 Blitzlichtanregung und Mikrowellenresonanz

Die Blitzlichtanregung in Kombination mit der Mikrowellenresonanz^{75,76} dient zur direkten Bestimmung der relativen ISC-Raten K_u . Durch Gleichung (2) lassen sich damit, bei bekannten Desaktivierungsraten k_u , die relativen Gleichgewichtspopulationen N_u berechnen.

Das Experiment nutzt die Situation in den Triplettnullfeldniveaus aus, die kurz nach einer Blitzlichtanregung im Singulettssystem eingetreten ist. Dann ist nämlich die Population der Nullfeldniveaus in guter Näherung proportional den ISC-Raten K_u . Eine Detektion der Besetzungsverhältnisse liefert somit die kinetischen Konstanten des ISC-Prozesses. Die Zeit, die zwischen Blitzlichtanregung und Detektion durch einen Mikrowellenübergang vergeht, muß allerdings genügend kurz gewählt werden (verglichen mit der Lebensdauer $1/k_u$ der Niveaus), damit näherungsweise noch keine Desaktivierung eingesetzt hat. Die Untersuchung der Besetzungsverhältnisse beginnt also weit vor der Einstellung einer Gleichgewichtspopulation.

Abbildung 13 stellt zwei Spektren eines solchen Experiments für die Resonanzübergänge $t_x - t_y$ und $t_x - t_z$ von BC dar. Die ISC-Raten K_z und K_y sind für BC wesentlich größer als die ISC-Rate K_x . (Vorwegnahme der Ergebnisse zur einfacheren Erklärung des Experiments.) Dadurch sind die Niveaus t_z und t_y 300 ms bis 400 ms nach dem Lichtblitz (im Spektrum durch Intensitätsspitze sichtbar) stark bevölkert, während das t_x -Niveau fast leer ist.

Der Mikrowellendurchgang $t_x - t_z$, der schnell und mit hoher partieller Inversion erfolgt, kehrt die Populationsverhältnisse in t_x und t_z nahezu um. Da t_z die größte strahlende Rate besitzt

Flash - MW-Experiment
 12-Benzocoronon / n-Nonan
 $T = 13\text{ K}$
 $R_E = 555.45\text{ nm}$

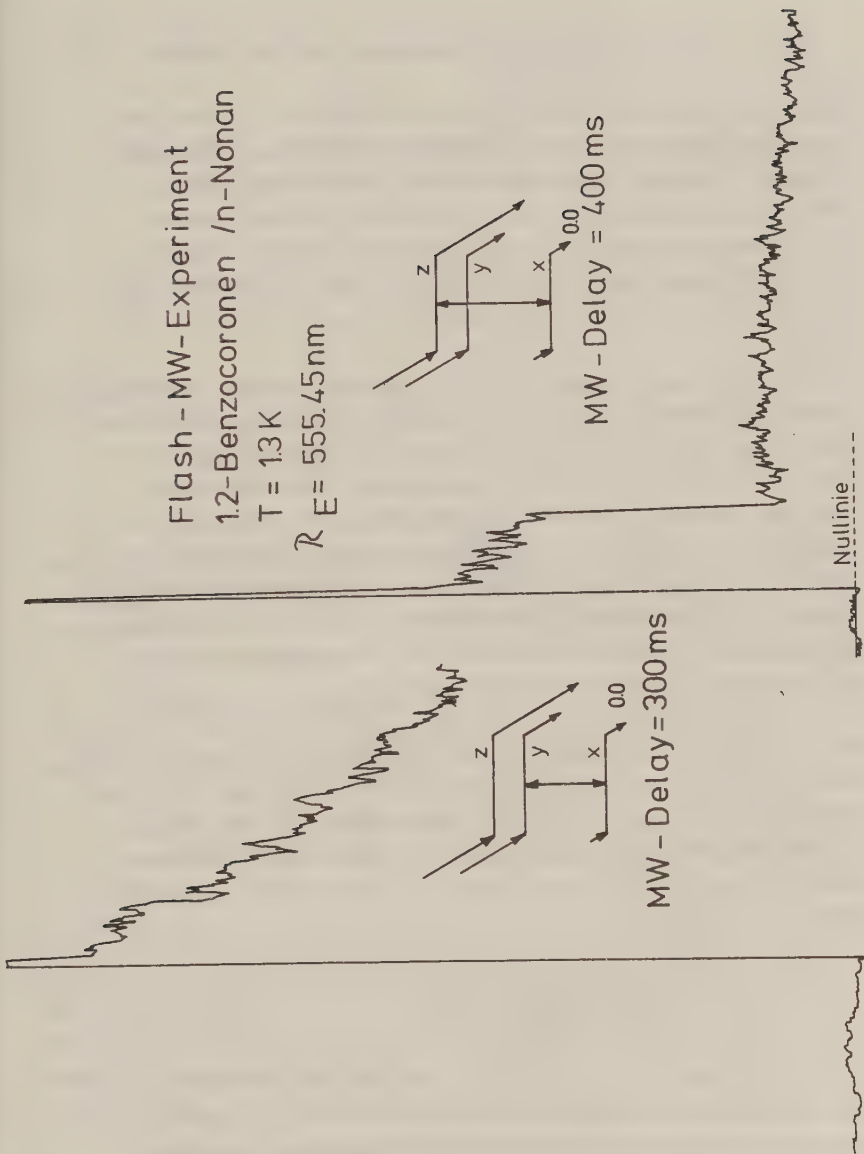


Abb. 13: Blitzlichtanregung und Mikrowellenresonanz

$$k_z^r : k_y^r : k_x^r = 1,00 : 0,10 : 0,05,$$

macht sich die Umbesetzung durch die starke Abnahme der Phosphoreszenzintensität (Ordinate) bemerkbar. Die dann folgende geringe zeitliche Änderung der Phosphoreszenz rührt hauptsächlich von der langsamen Desaktivierung des t_x Niveaus her ($k_x \ll k_z, k_y$), das nun den Hauptanteil der Bevölkerung trägt und mit sehr schwacher Intensität $J = c k_x^r N_x(t)$ strahlt.

Der Mikrowellenübergang $t_x - t_y$ führt durch hohe partielle Inversion ebenfalls zu einer starken Umbesetzung zwischen dem t_y und t_x Niveau, so daß danach t_x fast die ganze Population von t_y besitzt. Dies erscheint im Spektrum aber nur schwach, da sich die Besetzung des dominierend strahlenden Niveaus t_z durch den Mikrowellenübergang nicht geändert hat. Wie man in Abbildung 13 (linkes Bild) erkennt, ist das Spektrum hauptsächlich durch den raschen, mit hoher Phosphoreszenzintensität verlaufenden Abklingvorgang des t_z Niveaus charakterisiert.

Die kinetischen Gleichungen zur Auswertung solcher Signale sind von Sättigung oder Inversion, sowie von der Zahl der strahlenden Niveaus abhängig. Bezeichnet man mit J^{uv} bzw. J_0 die Phosphoreszenzintensität vor bzw. nach dem Resonanzdurchgang, und strahlt nur t_z , dann ergibt sich für die $t_x - t_z$ Resonanz:

$$\frac{K_x}{K_z} = \frac{1}{f_{xz}} \left(\frac{J^{xz}}{J_0} - 1 \right) + 1 \quad (17)$$

Berücksichtigt man jedoch die Strahlung von t_y und t_z , wie dies zur Auswertung des linken Spektrums in Abbildung 13 unbedingt erforderlich ist, so führt eine kine-

tische Analyse zu den folgenden Gleichungen:

$$\frac{K_x}{K_z} = \frac{(A - 1) (1 + r \frac{K_y}{K_z})}{f_{xz}} \quad (18)$$

$$\frac{K_y}{K_z} = \frac{f_{xy} r (A + f_{xz} - 1) + f_{xz} (1 - B)}{r f_{xz} (B + f_{xy} - 1) + f_{xy} r (1 - A)} \quad (19)$$

wobei:

$$r = \frac{k_y}{k_z} \frac{r}{r}, \quad A = \frac{J^{xz}}{J_0} \quad \text{und} \quad B = \frac{J^{xy}}{J_0}.$$

Für eine Reihe weiterer, einfacherer Fälle wie Gleichung (17) sind in der Literatur⁷⁵ entsprechende Formeln aufgeführt.

Die Auswertung der Signale für die beiden Resonanzen $t'_x - t_z$ und $t_x - t_y$ von BC in Site B nach den Gleichungen (18) und (19) ergab die relativen ISC-Raten:

$$K_z : K_y : K_x = 0,98 : 1,00 : 0,19.$$

Versuche, ein ähnliches Spektrum für den Mikrowellen-übergang $t_y - t_z$ aufzunehmen, schlugen trotz hoher Scan-zahl fehl. Dies bestätigt die Richtigkeit der oben erhaltenen Raten, da durch $K_z : K_y = 0,98 : 1,00$ zum Zeitpunkt des Resonanzdurchganges innerhalb der experimentellen Genauigkeit Gleichbesetzung herrschte.

Ein Vergleich der hier direkt bestimmten ISC-Raten K_u mit den durch das fast passage-Experiment indirekt ermittelten Werten in Kapitel 3.3 ergibt eine gute Übereinstimmung. Den direkt bestimmten Raten ist jedoch die höhere Genauigkeit einzuräumen, da bei der Berechnung der indirekten Werte die Fehler der Desaktivierungsraten k_u mit einfließen.

Aus den hier gemessenen ISC-Raten K_u errechnen sich die Gleichgewichtspopulationen für BC zu

$$N_z : N_y : N_x = 0,56 : 0,69 : 1,00.$$

Die Größen J^{uv} und J_0 des Blitzlicht-/Mikrowellenexperiments sind gegenüber einem geringen Jitter in der Synchronisation der CAT-Zyklen nicht empfindlich, im Gegensatz zu J_1/J_0 und h/J_0 des fast passage-Experiments. Im Einklang damit scheinen die Werte der Gleichgewichtspopulationen N_z und N_y gegenüber N_x mit der fast passage-Methode etwas zu groß gemessen zu werden, wie bereits erwähnt.

Insgesamt ist die Übereinstimmung der Ergebnisse sehr zufriedenstellend. Dies zeigt ein Vergleich mit den Fehlerbreiten, die in der Literatur für ähnliche Experimente¹⁹ angegeben sind.

Apparativ erfordert das Experiment zusätzlich eine Blitzlampe. Sie muß hohe Intensität, vor allem im Bereich zwischen 250 nm - 450 nm, besitzen. Ihre Blitzdauer sollte 0,05 ms nicht überschreiten.

4. Die ODMR-Apparatur

Der Aufbau einer ODMR-Anlage setzt die Beschäftigung mit hochauflösender optischer Spektroskopie, Mikrowellenspektroskopie, Kryotechnik und Signalverarbeitung, sowie Speicherung voraus.

In den Kapiteln 2.1.2 und 3.2 bis 3.4 wurden die wesentlichen experimentellen Anforderungen an eine ODMR-Apparatur definiert und erläutert. Der vorliegende Abschnitt soll eine Übersicht geben über den Aufbau und die Konzeption der erstellten Anlage. Dabei wird Bezug genommen auf die Blockschaltbilder in den Abbildungen 14 und 15.

4.1 Optische Spektroskopie

4.1.1 Optische Anregung

Als Lichtquelle L (ORIEL 6145) dient eine 200 W Quecksilberhochdrucklampe oder eine 150 W Xenonhochdrucklampe. Ist hohe Absorption bei einzelnen Wellenlängen, wie z.B. 313 nm, 365 nm, 405/407 nm oder 438 nm erforderlich, so bietet die Quecksilberhochdrucklampe mit ihrem intensiven Linienspektrum Vorteile. Die spektrale Leistungsabhängigkeit ist im einzelnen in den Datenblättern enthalten.

Die Lichtquellenversorgung LV (ORIEL 6240) genügt mit 1/2% R.M.S.den Stabilitätsanforderungen für konstantes optisches Pumpen.

Ein Kondensor bildet die Lichtquelle auf den Eintrittsspalt des Monochromators M₁ ab. Dabei wird durch den

Wasserfilter F₁ der Infrarotanteil aus der Strahlung absorbiert, um die Wärmebelastung des Kryostaten zu verringern.

Der Chopper CH (ORTEC 9479), der über die Referenz RE aus dem Lock-in Verstärker LO gesteuert wird, erlaubt die zeitliche Trennung von sich spektral überlappenden Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Der Monochromator M₁ (SPEX 1670 Minimate) mit hoher Lichtstärke wählt die Anregungswellenlänge und -Bandbreite aus (Gittermonochromator, Gitter geblaziert auf 300 nm, Bereich 200 nm - 500 nm).

Der Photoverschluß PV (Compur 141) mit Verschlusszeiten < 3 ms sorgt für das plötzliche Abbrechen des optischen Pumpens. Er wird über den Pulser P₂ und die Versorgung PVV gesteuert.

Der Filter F₂ verbessert die spektrale Reinheit des Anregungslichtes, indem er vor allem Streulicht absorbiert. Ferner hält er Licht der Wellenlänge $\lambda = 1/2\lambda_A$ zurück, das von dem Gittermonochromator M₁ in 2. Ordnung durchgelassen wird. Als Absorptionsfilter dienen schmalbandige Interferenzfilter (313 nm, 365 nm) oder breitbandigere Farbglasfilter (Bandpass).

Der Strahlengang ist so eingerichtet, daß die Abbildung der Lichtquelle auf den Eintritts- und Austrittsspalt des Monochromators M₁, sowie auf die Probe erfolgt. Die Linse L₁ legt die Größe der Abbildung auf der Probe fest.

4.1.2 Optische Emission

Die optische Emission wird senkrecht zur Anregung abgenommen, um die Intensität des Anregungslichtes im Detektionsstrahlengang zu verringern. Die Linsen L₂ und L₃ bilden die Probe auf den Eintrittsspalt des Monochromators M₂ ab. Innerhalb des Monochromators findet eine weitere Abbildung auf den Austrittsspalt bzw. die Kathode des Photomultipliers PMT statt. Die Linse L₂ ist dabei so dimensioniert, daß der durch das Kryostatenfenster begrenzte Raumwinkel der strahlenden Probe voll genutzt wird. Die Linse L₃ verbindet den Durchmesser des Strahlenbündels L₂ - L₃ mit dem Öffnungsverhältnis des Monochromators M₂.

Der Filter F₃ absorbiert das Anregungslicht (λ_A), das die Helix HE und die Wände des Kryostaten in den Detektionsstrahlengang reflektieren. Es wird von dem Gittermonochromator M₂ in zweiter Ordnung durchgelassen und erscheint ohne F₃ störend in dem langwellig liegenden Phosphoreszenzspektrum (z.B. $\lambda_A = 313 \text{ nm}$, 2. Ordnung: 626 nm entspricht dem Spektralbereich der Phosphoreszenz).

Der Detektionsmonochromator M₂ (SPEX 1402) ist ein 0,85 Meter Czerny-Turner Doppelmonochromator. Die Gitter sind auf 500 nm geblazed, wodurch der Anwendungsbereich zwischen 370 nm und 780 nm (bis minimal 50% Lichtausbeute) bzw. zwischen 360 nm und 950 nm (bis minimal 40% Lichtausbeute) liegt. Die maximale Auflösung beträgt bei $579,1 \text{ nm}$ $0,006 \text{ nm}$ ($= 0,18 \text{ cm}^{-1}$). Zusammen mit der hohen spektralen Reinheit ($J/J_0 = 10^{-10}$, 20 cm^{-1} von der Argonlinie 19435 cm^{-1} entfernt) ermöglichen diese Eigenschaften die Detektion eines ODMR-Signals auch in sehr nahe beieinander liegenden Schwingungsbanden des Phosphoreszenzspektrums.

Der Wellenlängenvorschub des Monochromators wird über das Compu-drive CO gesteuert, welches seinerseits zur Aufnahme eines optischen Spektrums die t-Achse des Schreibers SCHR triggert und Wellenlängenmarken setzt. Der Computer NIC vermag ebenfalls mit Hilfe des Compu-drives CO den Monochromator M₂ zu steuern. Dies ist zur Aufnahme von optischen Spektren in Abhängigkeit der Wellenzahl notwendig (siehe Dissertation H. Kabza), da der Monochromator M₂ selbst für Wellenlängenabhängigkeit eingerichtet ist.

4.1.3 Blitzlichtanregung

Zur Blitzlichtanregung setzt man an die Stelle des Photoverschlusses die Blitzlampe BL (CHADWICK-HELMUTH, 136) in den Strahlengang ein. Der Filter F₂ wählt die Anregungswellenlänge aus. Der Pulser P₂ triggert die Blitzlampe BL, und die Versorgung BLV regelt die Lichtleistung und die Blitzdauer.

4.1.4 Photoselektion

Zur Photoselektion werden die Polarisatoren PO₁ und PO₂ in den Anregungs- und Emissionsstrahlengang gebracht. Das Vorgehen ist in der Literatur⁷⁷ im einzelnen beschrieben. Die unterschiedliche Lichtausbeute der Gitter im Monochromator M₂ für senkrecht und parallel polarisiertes Licht muß wellenlängenabhängig gemessen und als Korrekturfaktor bei der Bestimmung des Polarisationsgrades eingeführt werden.

4.2 Mikrowellenanregung

Der Mikrowellengenerator MWSG, der Mikrowellenverstärker TWT und die Helix HE als Mikrowellenresonator bilden die Kernstücke der Mikrowellenanregung.

Die Einschubtechnik des Sweepgenerators MWSG bestimmt die Sweepbereiche. Sie liegen zwischen 0,1 GHz und 1 GHz, 1 GHz und 2 GHz, 2 GHz und 4 GHz, 4 GHz und 8 GHz, 8 GHz und 12,4 GHz. Diesen Frequenzbereichen sind sämtliche Mikrowellenteile angepaßt, so daß innerhalb eines Bereichs die Mikrowellenfrequenz ohne Unterbrechung durchgeföhren werden kann. Die Richtkoppler R₁ - R₃, der Isolator IS, der Tiefpassfilter FI, der Zirkulator ZI, der Mikrowellenverstärker TWT und die Einschübe des Sweepgenerators MWSG müssen bei einer Änderung des Frequenzbereiches gegen entsprechende, dem neuen Frequenzbereich angepaßte Bauteile ausgewechselt werden. Alle anderen Mikrowellenteile überstreichen den gesamten Frequenzbereich von 0,1 GHz bis 12,4 GHz.

Der Mikrowellensweepgenerator MWSG (WEINSCHTEL, 430A) gibt über das gesamte Frequenzband eine minimale Leistung von 10 mW ab. Diese reicht für hohe Konversionsraten nicht aus, so daß der Wanderfeldröhrenverstärker TWT (HUGHES, Serie 1177H) eingesetzt werden muß. Die Leistung läßt sich durch die Mikrowellenquelle MWSG und die Abschwächer AB₁ und AB₂ (WEINSCHTEL, 23) regeln.

Der Isolator IS (WESTERN MICROWAVE, 2 JA Serie) schützt die Mikrowellenquelle MWSG vor reflektierter Mikrowellenstrahlung.

Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung, die der Richtkoppler R₁ (10 dB) auskoppelt, wird in dem Frequenzzähler FZ (HP, 5245 L) gemessen.

Die PIN-Diode PIN (HP, 33144A) dient als Gate für die Mikrowelleneinstrahlung. Sie wird über den Treiber TR und den Hilfspulser HP gesteuert, der seinerseits über zwei Marker im Frequenzband des Sweepgenerators MWSG Triggerpulse erhält. Dadurch öffnet und schließt das Gate während eines Mikrowellensweeps bei frei wählbaren Mikrowellenfrequenzen (Pulsfolge, Abstimmung und Anwendung siehe Dissertation H. Kabza).

Der Zirkulator ZI (WESTERN MICROWAVE, 3JA) absorbiert zusammen mit dem Abschlußwiderstand W (NARDA, 374 NM) die reflektierte Mikrowellenleistung, die hauptsächlich von der breitbandigen Helix HE herrührt. Dadurch wird die Wanderfeldröhre im Verstärker TWT geschützt.

Der Tiefpassfilter FI (MICROLAB, LA-10NSerie) hält die Oberschwingungen zu der gewünschten Mikrowellenfrequenz zurück. Die Oberschwingungen entstehen sowohl in der Mikrowellenquelle als auch im Verstärker. Sie können ODMR-Signale bei zu tiefer Frequenz ($1/n$, $n = 2, 3, \dots$) vor-
täuschen. Deshalb muß der Tiefpassfilter nach jeder Oktave gewechselt werden.

Der Leistungsmesser PM (SYSTRON/DONNER, 4020) mißt die durch den Richtkoppler R₂ und den Abschwächer AB₃ ankommende Mikrowellenleistung. Die Auskoppeldämpfung und die Abschwächung müssen bei der Leistungsangabe berücksichtigt werden.

Der Richtkoppler R₃ führt der Kristalldiode CD (HP 423A) Mikrowellenleistung zu. Die Kristalldiode gibt eine der Mikrowellenleistung entsprechende Gleichspannung ab, die zur externen Leistungsregelung an den Sweepgenerator MWSG zurückgeführt wird.

Ferner liegt die Gleichspannung an der Y-Ordinate des Oszillographen OSZ₃ (TELEQUIPMENT, D65). Die X-Ordinate wird von dem Sweepgenerator MWSG entsprechend dem Frequenzvorschub gesteuert. Das Bild auf dem Oszillographen OSZ₃ erlaubt somit eine Kontrolle der Mikrowelleneinstrahlung.

Der starre Coaxleiter SC führt in den Kryostaten und endet in der Helix HE. Die richtige Dimensionierung beider Bauteile über die große Frequenzbandbreite ist entscheidend für den Anteil der Mikrowellenleistung, der in die Helix zur Ausbildung des Resonatorfeldes gelangt (siehe Dissertation H. Kabza).

Der Pulser P₁ leitet durch einen Triggerpuls an die Mikrowellenquelle MWSG den Mikrowellensweep ein. Dessen Vorschubgeschwindigkeit und Bandbreite läßt sich durch den Mikrowellengenerator MWSG vorgeben.

4.3 Signalverarbeitung

Das Kühlgehäuse K, (PRODUCTS OF RESEARCH) enthält den Photomultiplier (a) RCA, C 31034, Qualität I, Bereich: 200 nm - 960 nm, b) RCA, 1P28, Bereich: 200 nm - 650 nm). Durch die Kühlung wird der Dunkelstrom um den Faktor 10^4 herabgesetzt.

Der Verstärker VST (ORTEC, 9301) kurz hinter dem Multiplier verbessert die Signalintensität. Die drei nachfolgenden Möglichkeiten stehen dann zum Nachweis des Signals offen.

Der Speicheroszillograph OSZ1 (TEKTRONIX, 466) nimmt sehr schnell ablaufende Signale (MIDP) auf, die nicht akkumuliert werden müssen. Sie lassen sich mit Hilfe der Camera CA (STEINHEIL, M3) photographieren.

Das Elektrometer EL (KEITHLEY, 610B) dient zur Aufnahme sehr intensiver Signale, die über die Kapazität des Photon Counting Systems PC hinausgehen. Die Registrierung führt zur Y-Achse des Schreibers SCHR.

Der Diskriminator D des Photon Counting Systems PC (ORTEC, 5C14, 5C21) trennt einen Teil des Rauschens vom Signal ab. Die obere und untere Schwelle des Diskriminators D muß der Photomultiplierspannung in der Versorgung PMTV (NUCLETRON, NU 1250B) angepaßt werden (Plateau). Hinter dem Diskriminator wandelt das Photon Counting System PC das Signal in digitale Form um (Counts/s).

Über das digitale Interface DI (siehe Dissertation H. Kabza) gelangt das Signal in den Computer NIC (NICOLET, NIC-80) und wird dort akkumuliert. Dieser Prozeß läßt sich auf dem Oszillographen OSZ2 (TEKTRONIX, D10) beobachten.

Für die Verarbeitung der Information, die das Signal enthält, sind vielseitige Möglichkeiten entwickelt worden, die aber hier in der Übersicht nicht weiter ausgeführt werden sollen (siehe Dissertation H. Kabza).

Die Speicherung einer Vielzahl von Signalen kann durch die Kassette CS (NIEFERT SYSTEM) erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verbindung zu dem Computer PDP11 der Kernresonanzanlage des Arbeitskreises.

Die Ergebnisse werden über die Teletype TP (TELETYPE CORP 33TBP) und den Schreiber Schr (HP, 7004 B), mit oder ohne Plotter, ausgegeben.

Für die Akkumulation in der CAT-Technik synchronisieren die Pulser P₁ - P₃ und HP mit über weite Bereiche variablen Delays den Mikrowellenvorschub MWSG, das Mikrowellengate PIN, den Photoverschluß PV, die Blitzlampe BL und den Computer NIC. Ein Masterpuls MP sorgt für die richtige Wiederholfrequenz der einzelnen CAT-Zyklen.

Die experimentelle Durchführung einzelner ODMR-Techniken, die dafür notwendigen Pulszyklen sowie die Anpassung der apparativen Parameter an die kinetischen Daten eines Moleküls wird die Dissertation von H. Kabza enthalten.

Sämtliche Anpassungen der aufgeführten Geräte untereinander wurden selbst vorgenommen. Ferner wurden das Digitale Interface DI, die Pulser MP, P₁ - P₃ und der Hilfspulser HP sowie der starre Coaxleiter SC und die Helix HE entworfen und im Eigenbau hergestellt.

4.4 Kryostat und Kryoeinrichtungen

Es wurde bereits mehrfach erwähnt, daß die Erniedrigung der Temperatur auf $T \leq 1,5 \text{ K}$ eine der wichtigsten Voraussetzungen für das ODMR-Experiment darstellt. Der Siedepunkt des flüssigen Heliums liegt bei $T = 4,2 \text{ K}$. Pumpet man das Heliumgas über der Flüssigkeit ab, so sinkt die Temperatur des flüssigen Heliums. Die tiefste erreichbare Temperatur wird einerseits durch das Saugvermögen der Pumpe und andererseits durch die Wärmebelastung des Kryostaten bestimmt. Auch die Meßdauer bei $T \leq 1,5 \text{ K}$ ist von diesen beiden Größen abhängig.

Für die Belastungswerte des in Abbildung 15 dargestellten Badkryostaten (LEYBOLD-HERAEUS, BBK 150) ergeben sich folgende Abschätzungen^{78a}:

- a) Eigenbelastung des Badkryostaten ohne Endstück: ca. 50 mW
- b) Strahlungsbelastung des Endstückes: ca. 20 mW
- c) Belastung durch die Fenster, wobei 2 der 4 Fenster abgedeckt sind: ca. 155 mW
- d) Belastung durch optische Einstrahlung und Mikrowelleneinstrahlung im Mittel: ca. 30 mW
- e) Belastung durch Wärmeleitung des starren Coaxleiters aus Edelstahl: ca. 100 mW

Nach kryotechnischen Tabellen^{78b} wäre dann ein Saugvermögen der Pumpe von ca. $124 \text{ m}^3/\text{h}$ erforderlich, um $T = 1,5 \text{ K}$ zu erreichen.

Mit der Pumpe P (ALCATEL, 2100, He-dicht), die ein Saugvermögen von $125 \text{ m}^3/\text{h}$ aufweist, erreicht man als tiefste Temperatur $T = 1,3 \text{ K}$. Die oben erwähnten Abschätzungen treffen also in etwa zu. Die kleine Abweichung erklärt sich

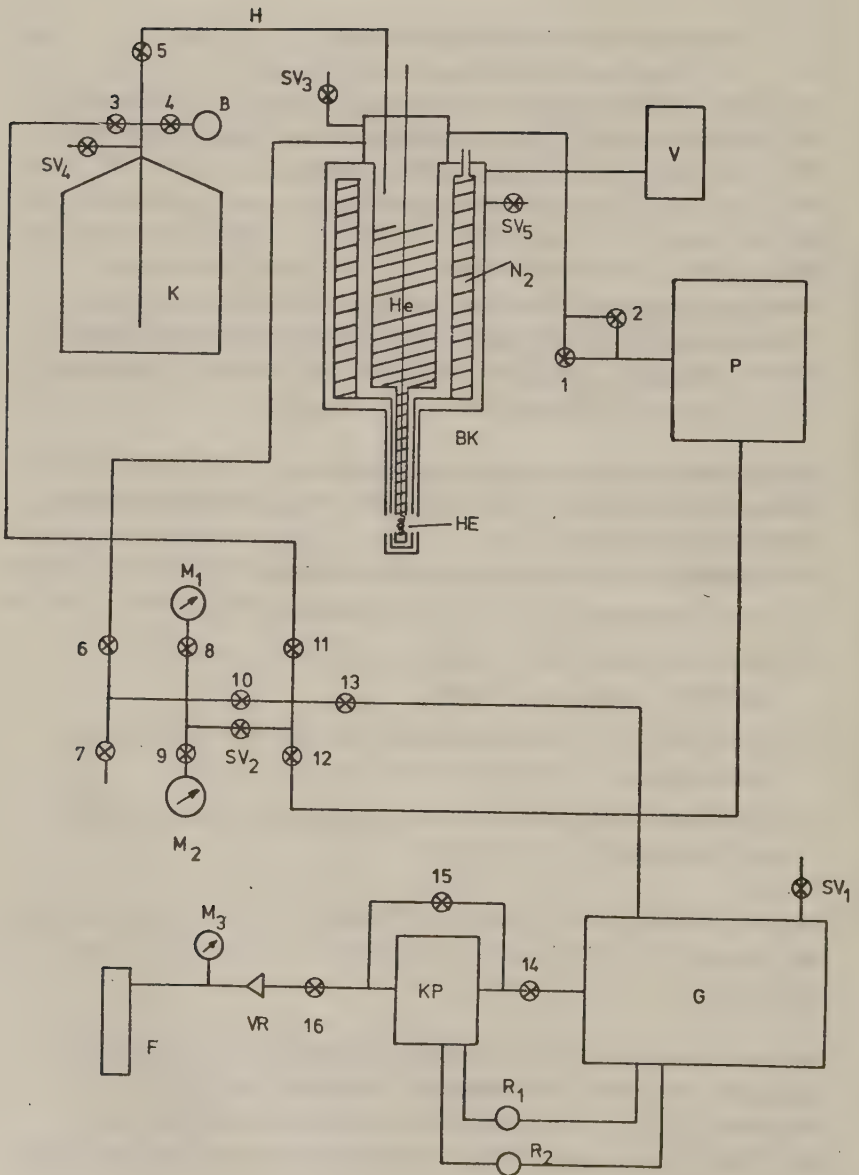


Abb. 15: Blockschaltbild der Kryoeinrichtung

vermutlich daraus, daß für den Coaxleiter nicht die Kühlung durch kaltes, aufsteigendes Heliumgas berücksichtigt wurde. Die Wärmebelastung für den Leiter ist dadurch etwas zu hoch angesetzt.

Die Meßdauer bei $T = 1,3 \text{ K}$ beträgt für mittlere Mikrowelleneinstrahlung (20 mW im Durchschnitt) ca. 6 Stunden.

Die Temperatur kann zwischen 1,3 K und 4,2 K durch die Abpumprate über den Bypass und die Ventile V_1 und V_2 geregelt werden. Sie läßt sich über den Dampfdruck des Heliums durch die beiden Manometer M_1 (LEYBOLD-HERAEUS, 89050, grob) und M_2 (WALLACE-TIERNAN, FA 160, fein) bestimmen. Die Variation der Temperatur ist besonders wichtig zur Überprüfung der Isolationsbedingung (SLR) zwischen den Nullfeldniveaus (siehe Kapitel 6.3.1.1).

Um die Funktion und Konzeption des Heliumkreislaufes in Abbildung 15 darzustellen, soll kurz die Durchführung der zwei wichtigsten Vorgänge geschildert werden.

a) Füllen des Kryostaten mit flüssigem Helium

Bevor der Kryostat BK mit flüssigem Helium gefüllt werden kann, muß er mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt sein. Man läßt ihn dazu ca. 12 Stunden mit vollem Stickstofftank N₂ stehen.

Zum Füllen selbst führt man den Heber H in die Vorratskanne K und den Kryostaten BK ein. Dabei sind lediglich die Ventile V₁, V₂, V₃, V₇, V₉, V₁₂ und V₁₅ geschlossen. Der eingeführte Heber erzeugt in der Kanne durch Erwärmen einen Überdruck. Damit steigt das flüssige Helium aus der Vorratskammer K über den Heber H in den Kryostaten. Die Blase B dient zur Druckkontrolle bzw. durch Pumpen zur nachträglichen Druckerzeugung. Selbstverständlich dürfen

diese Vorgänge nur sehr behutsam ausgeführt werden, um die Verluste an flüssigem Helium gering zu halten.

Das anfallende Heliumgas gelangt durch die Abgasleitung und die offenen Ventile V_6 , V_{10} und V_{13} in den Gassammelsack $\underline{G}$. Von dort wird es vom Kompressor $\underline{KP}$ über das offene Ventil V_{14} angesaugt und in die Stahlflasche $\underline{F}$ über die offenen Ventile V_{16} und $\underline{VR}$ komprimiert. Füllt man den Kryostaten, so ist es wichtig, den Kompressor $\underline{KP}$ sofort einzuschalten, da große Gasmengen anfallen, bis der Kryostat $4,2\text{ K}$ erreicht hat. Im nachfolgenden Standbetrieb steuern die Regelfühler R_1 und R_2 den Kompressor. Das Manometer M_3 , das mit einer Signalanlage verbunden ist, gibt den jeweiligen Stahlflaschendruck an. Das Sicherheitsventil $\underline{SV}_1$, das ebenfalls an eine Signalanlage angeschlossen ist, dient zur Sicherung des Gassammelsackes $\underline{G}$ bei zu großem Gasanfall.

Zur Füllung des Kryostaten wird im allgemeinen an flüssigem Helium das doppelte Fassungsvermögen des Kryostaten ($2 \cdot 6\text{ l} = 12\text{ l}$) verbraucht. Die Hälfte dieser Menge ist erforderlich, um den Heliumtank $\underline{He}$ des Kryostaten von $T \geq 77\text{ K}$ auf $T = 4,2\text{ K}$ herunterzukühlen.

Um das Überhebern in den Kryostaten $\underline{BK}$ zu beenden, schließt man das Ventil V_5 und öffnet das Ventil V_3 . Der Heber kann nun herausgenommen werden.

b) Abpumpen des Heliumgases im Kryostaten

Zum Abpumpen des Heliumgases schließt man das Sicherheitsventil $\underline{SV}_2$ und das Ventil V_{10} . Nachdem man die Pumpe $\underline{P}$ eingeschaltet hat, öffnet man nach und nach das Ventil V_1 und beobachtet den absinkenden Dampfdruck über die Manometer M_1 und M_2 . Lediglich die Ventile V_3 , V_4 , V_6 , V_8 , V_9 , V_{11} , V_{12} , V_{13} , V_{14} und V_{16} sind während und vor dem Abpumpen offen.

Am λ -Punkt des Heliums bei $T = 2,17$ K fällt der Manometerstand M_1 und M_2 längere Zeit nicht weiter ab. Das Ventil V_1 muß in diesem Bereich voll geöffnet sein. Der λ -Übergang von der Helium-I-Phase zur superfluiden Helium-II-Phase erfordert die volle Abpumpleistung.

Es sei hier angemerkt, daß die Spektroskopie bei $T < 2,17$ K erhebliche experimentelle Schwierigkeiten bieten kann. Durch das superfluide Helium kommen unterhalb des λ -Punktes häufig Kaltlecks zum Tragen. Besonders bei Kryostaten mit optischen Fenstern ist dies ein äußerst kritischer Punkt. Für den Kryostaten BBK 150 wurde auf Grund der Leckanfälligkeit ein neuer optischer Fuß mit eigener Konzeption entworfen und gebaut (siehe Dissertation H. Kabza). Die Kaltlecks verschlechtern das Isolier- und Stützvakuum, so daß Temperaturen $\leq 1,5$ K nicht mehr erreicht werden können. Bei größeren Kaltlecks muß das Abpumpen sofort abgebrochen und der Kryostat durch Fluten auf $4,2$ K gebracht werden. Eine Umkehrung der Druckverhältnisse zwischen Vakuumraum und Heliumtank würde zur Beschädigung des Heliumtanks führen. Da dies keinesfalls geschehen darf, flutet das Sicherheitsventil SV_2 automatisch, sobald das Vakuum schlechter als 10^{-3} bar ist.

Normalerweise flutet man aber den Kryostaten, indem man die Ventile V_1 und V_2 schließt und vorsichtig das Ventil V_{10} öffnet.

Aus den beiden beschriebenen Vorgängen folgt, daß beim Arbeiten mit der Kryoeinrichtung an keiner Stelle des Heliumkreislaufs unkontrolliert Druck durch verdampfendes Helium entstehen darf. Sollte dies dennoch geschehen, so helfen die diversen Sicherheitsvorkehrungen, größeren Schaden zu verhüten.

Abschließend sollen die noch nicht erwähnten Kryoteile kurz charakterisiert werden:

- HS: Heliumstandsanzeige
- HE: Helix mit Probe am Ende des starren Coaxleiters
- SV₃: Sicherheitsventil für Überdruck im Heliumtank He
- SV₄: Sicherheitsventil für Überdruck in der Vorratskanne K.
- SV₅: Sicherheitsventil für Überdruck im Vakuumraum
- V: Hochvakuumumpstand zur Erzeugung des Isolier- und Stützvakuums im Kryostaten (10^{-5} bar bei 293 K).

Der Heliumkreislauf in Abbildung 15 wurde für die ODMR-Anlage entworfen und von der eigenen Feinmechanischen Werkstatt im Hause installiert.

5. Theorie

5.1 Die Nullfeldaufspaltung des Triplettzustandes T_1

Die ODMR-Spektren geben Auskunft über die Aufspaltung des niedersten angeregten Triplettzustandes organischer Moleküle im Nullfeld. Zur Auswertung der Spektren ist eine theoretische Beschreibung erforderlich, welche die für die Aufspaltung verantwortlichen Wechselwirkungen im elektronischen System des Moleküls berücksichtigt.

Beschränkt man sich bei der Beschreibung des niedersten Triplettzustandes auf die zwei ungepaarten Elektronen, wovon sich das eine im niedersten antibindenden MO ϕ_A und das andere im höchsten bindenden MO ϕ_B befindet, so ergibt sich die Wellenfunktion für T_1 zu:

$$^3\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi_A(1) \phi_B(2) - \phi_A(2) \phi_B(1) \right] \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1) \alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{array} \right\} \quad (20)$$

Der Triplettzustand ist dreifach spinentartet, wenn im Hamiltonoperator Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die sich nur auf die Ortskoordinaten der Elektronen beziehen. So vermag z.B. die elektrostatische Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den beiden ungepaarten Elektronen die Spinentartung nicht aufzuheben. Dagegen führt die Einbeziehung der magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung auf Grund der im Hamiltonoperator enthaltenen Spinoperatoren zu einer Aufspaltung von T_1 .

Die magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung wird allgemein durch den dipolaren Spinhamiltonoperator H_S^{79}

beschrieben:

$$H_S = g_e^2 \beta_e^2 \left[\frac{\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{s}_1 \cdot \vec{r})(\vec{s}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right]$$

Dabei bedeutet g_e den elektronischen g-Faktor, β_e bezeichnet das Bohrsche Magneton ($e \hbar / 2 mc$) und r steht für den Vektor, der die beiden Elektronen mit Spin S_1 und S_2 verbindet. Wie in der Literatur^{27, 80} ausführlich gezeigt wird, läßt sich H_S in Tensorschreibweise entwickeln und unter Transformation in ein Hauptachsensystem diagonalisieren. Dieses Hauptachsensystem stellt das magnetische Achsensystem des Moleküls dar. Die Laplace Gleichung reduziert die Spur des diagonalisierten Tensors und damit die Beschreibung der Wechselwirkung auf zwei unabhängige Energieparameter D und E. Dies führt zu der speziellen Form des Hamiltonoperators, die dem Problem der magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung zweier ungepaarter Triplettelektronen angepaßt ist:

$$H_{SS} = D (S_x^2 - \frac{2}{3}) + E (S_z^2 - S_y^2) \quad (21)$$

Die Bezeichnung der magnetischen Achsen und die Definition der D und E Parameter in der Laplace Gleichung relativ zu den Achsen legt die Indizierung x, y, z in H_{SS} fest. Gleichung (21) liegen das Koordinatensystem in den Abbildungen 16 und 18 sowie die Definitionen

$$D = \frac{1}{2} (Z+Y) - X = -\frac{3}{2} X \quad (22)$$

$$E = \frac{1}{2} (Y - Z) \quad (23)$$

zu Grunde.

Wendet man H_{ss} zur Bildung der Energieerwartungswerte auf die Tripletwellenfunktion (20) an, so wird die Spinentartung auch im Nullfeld aufgehoben. Allerdings sind nun nicht mehr die Spinfunktionen

$$|1\rangle = \alpha(1) \alpha(2)$$

$$|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

$$|-1\rangle = \beta(1) \beta(2)$$

Eigenfunktionen, sondern ihre Linearkombinationen:

$$t_x = \frac{1}{\sqrt{2}} [| -1\rangle - |1\rangle] \quad (24)$$

$$t_y = \frac{i}{\sqrt{2}} [| -1\rangle + |1\rangle] \quad (25)$$

$$t_z = |0\rangle \quad (26)$$

Diese werden als Triplettnullfeldspinfunktionen bezeichnet und dienen für die in dieser Arbeit geführte Diskussion zur Charakterisierung der Triplettnullfeldniveaus. Die Energieerwartungswerte

$$\langle t_u | H_{ss} | t_u \rangle \quad \text{mit } u = x, y, z$$

ergeben die energetische Lage der Nullfeldniveaus von T_1 . Unter Verwendung von

$$\left. \begin{aligned} S_x |t_x\rangle &= 0 \\ S_y |t_x\rangle &= -i |t_z\rangle \\ S_z |t_x\rangle &= i |t_y\rangle \end{aligned} \right\} \begin{aligned} S_x^2 |t_x\rangle &= 0 \\ S_y^2 |t_x\rangle &= |t_x\rangle \\ S_z^2 |t_x\rangle &= |t_x\rangle \end{aligned} \quad (27)$$

mit entsprechenden Gleichungen für t_y und t_z erhält man:

$$E_z = \frac{1}{3}D - E \quad (28)$$

$$E_y = \frac{1}{3}D + E \quad (29)$$

$$E_x = -\frac{2}{3}D \quad (30)$$

Die von H_{ss} hervorgerufene Aufspaltung im Nullfeld ist in Abbildung 16 für $D > 0$ und $E < 0$ dargestellt.

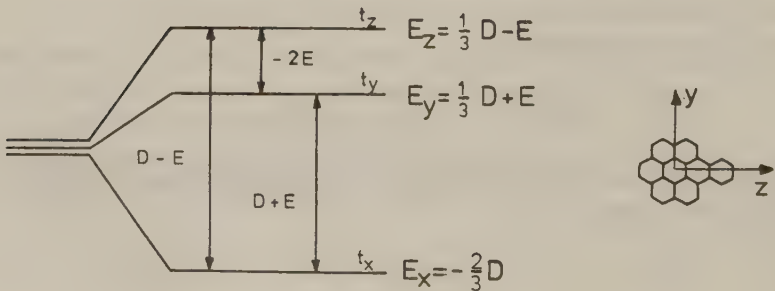


Abb. 16: Nullfeldaufspaltung und magnetisches Achsensystem von 1,2-Benzocoronene

Daraus geht in Verbindung mit den Gleichungen (28) - (30) hervor, daß die Vorzeichen von D und E die energetische Folge der Nullfeldniveaus festlegen. Diese steht somit in einem festen Bezug zu den magnetischen Achsen und weist auf den anisotropen Charakter der Aufspaltung hin.

Um die Größe der Aufspaltung anzugeben, genügt es jedoch, die Beträge von D und E zu kennen. Mit abnehmendem Wert ergeben sich dann die bereits als Resonanzenergien bezeichneten Werte $|D|/|E|$, $|D|/|E|$ und $2/|E|$. Betrag wie Vorzeichen können mit Hilfe der ODMR bestimmt werden. Kapitel 6.2 enthält die Ergebnisse für die untersuchten Verbindungen.

Die experimentell ermittelten Werte sind theoretisch mit dem antisymmetrischen Ortsteil ϕ der Tripletwellenfunktion verknüpft:

$$D = \frac{3}{4} g_e^2 \beta_e^2 \langle \phi \left| \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right| \phi \rangle \quad (32)$$

$$E = \frac{3}{4} g_e^2 \beta_e^2 \langle \phi \left| \frac{y^2 - z^2}{r^5} \right| \phi \rangle \quad (33)$$

Aus den Gleichungen (32) und (33) geht hervor, daß D mit $1/r^3$ im wesentlichen dem mittleren Abstand der beiden Triplettelektronen proportional ist, und E ein Maß für die Abweichung der Triplettelektronenverteilung von der Axialsymmetrie ($E = 0$ für $y = z$) darstellt. Die Nullfeldaufspaltungsparameter stehen dadurch in unmittelbarer Beziehung²⁷ zu der Triplettelektronenverteilung, der Größe und der Gestalt eines Moleküls. Sie reagieren auf eine Variation dieser drei Größen durch die $1/r^3$ Abhängigkeit sehr empfindlich. In Kapitel 6.2 wird dieser Zusammenhang mehrfach angewandt.

Eine weitere Eigenschaft des Triplettzustandes besteht in der Polarisation der ungepaarten Triplettelektronenspins. Aus den Gleichungen (27) folgt allgemein:

$$S_u | t_u \rangle = 0 \quad (34)$$

Dies bedeutet, daß ein Molekül, das sich z.B. im t_x Niveau befindet, keine Spinkomponente in der x-Achse besitzt. Die Spins der ungepaarten Triplettelektronen sind demnach jeweils in einer Ebene senkrecht zur Achse u polarisiert. Auf Grund der Kommutatoren $[S^2, S_u] = 0$, $[S_u, S_v] \neq 0$ ist die Lage der Spins innerhalb der Ebene natürlich nicht festzulegen. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, führt diese Eigenschaft des Triplettzustandes bei optischem Pumpen⁸¹ zur optischen Elektronenspinpolarisation im Nullfeld.

Mit Hilfe der Gleichungen (27) lassen sich auch die Auswahlregeln für die Mikrowellenübergänge zwischen den Triplett nullfeldniveaus angeben.

$$\begin{aligned} P_{y-z} &= |\langle t_y | S_x | t_z \rangle|^2 = 1 \\ P_{x-y} &= |\langle t_x | S_z | t_y \rangle|^2 = 1 \\ P_{x-z} &= |\langle t_x | S_y | t_z \rangle|^2 = 1 \end{aligned} \quad (35)$$

Die Gleichungen (35) zeigen, daß alle drei magnetischen Dipolübergänge erlaubt sind und ihre Polarisation (magnetischer Feldvektor) jeweils senkrecht auf den Achsen der beiden verbundenen Niveaus steht.

Abschließend ist darauf hinzuweisen, daß neben der magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung auch die Spin-Bahnkopplung, die Hyperfeinfeldwechselwirkung und die Kernquadrupolwechselwirkung zur Nullfeldaufspaltung beitragen. Es führt jedoch nur die Kernquadrupolwechselwirkung zu einem experimentell meßbaren Anteil. Da sie für die untersuchten Moleküle wegen $I < 1$ nicht existiert, soll darauf nicht weiter eingegangen werden.

Die Spinbahnkopplung kommt für die Aufspaltung erst in zweiter Ordnung Störungsrechnung zum Tragen. Ihr Beitrag ist bei reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen vernachlässigbar klein. Für Benzol²⁷ beträgt er 10^{-5} cm^{-1} im Vergleich zur beobachteten Nullfeldaufspaltung von $0,1593 \text{ cm}^{-1}$.

Die Hyperfeinfeldwechselwirkung wurde bereits in den Kapiteln 2.1.2 und 2.2.3 als für die Nullfeldaufspaltung unbeachtlicher Beitrag erwähnt.

5.2 Die Dynamik von T_1 : Population und Desaktivierung der Triplettnullfeldniveaus

5.2.1 Allgemeines

Die Population und Desaktivierung der Nullfeldniveaus des niedersten Triplettzustandes findet durch die strahlungslosen ISC-Prozesse $S_1 \rightsquigarrow T_1^u$, $T_1^u \rightsquigarrow S_0$ und die strahlenden Prozesse $T_1^u \longrightarrow S_0$ der Phosphoreszenz statt. Diese Übergänge sind verboten, da sich dabei die Multiplizität des Systems ändert. So ergibt sich z.B. die Übergangswahrscheinlichkeit B für strahlende Dipolübergänge

auf Grund der Orthogonalität der Spinfunktionen oder der Ortsfunktionen von Singulett- und Triplettzuständen zu Null, wie folgende Gleichungen zeigen:

elektrische Dipolübergänge:

$$B = C \left| \langle {}^3\Psi | D | {}^1\Psi \rangle \right|^2 = C \left| \langle t_u | o \rangle \langle {}^3\phi | D | {}^1\phi \rangle \right|^2$$

magnetische Dipolübergänge:

$$B' = C' \left| \langle {}^3\Psi | \mu | {}^1\Psi \rangle \right|^2 = C' \left| \langle t_u | \mu | \sigma \rangle \langle {}^3\phi | {}^1\phi \rangle \right|^2$$

Ψ : Gesamtwellenfunktion (Ort · Spin)

ϕ : Ortsfunktion

t_u, σ : Spinfunktion von Triplett- und Singulettzustand

Dennoch finden diese Prozesse zum Teil in beträchtlichem Ausmaße statt. Ihre Intensität und Selektivität für die einzelnen Triplettnullfeldniveaus der untersuchten Moleküle wird in den beiden folgenden Kapiteln erörtert. Die Mechanismen der Spin-Bahnkopplung spielen dabei eine wesentliche Rolle.

5.2.2 Strahlungslose Übergänge: Intersystem Crossing

In den vergangenen zehn Jahren wurden zahlreiche Anstrengungen⁸²⁻⁹² unternommen, die strahlungslosen Prozesse, die zur Population und Desaktivierung des niedersten Triplettzustandes führen, zu verstehen. Für kleinere Moleküle wie Naphthalin ist es vor allen Dingen durch Arbeiten von Siebrand^{82,83} und Metz^{84,85} gelungen, strahlungslose Raten zu berechnen, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen^{16,19} stehen. Dies hat zu einem prinzipiellen Verständnis der Prozesse auf der Grundlage der Spin-Bahnkopplung und der Herzberg-Teller Näherung geführt. Weitere Arbeiten zeigen, daß die Diskussion noch nicht abgeschlossen ist und unter Heranziehung der Greens-Funktionstechnik⁸⁶, der Methode der "Resonance-scattering"⁸⁷ und der Technik der "Generating Function" nach Kubo^{88,89} weitergeführt wird. Dabei steht aber weniger das elektronische Matricelement des ISC-Prozesses im Vordergrund als vielmehr der Franck-Condon Faktor und die Dichte der Endzustände. (Siehe dazu auch Gleichung 38.)

Die experimentellen Ergebnisse, die in dieser Arbeit gewonnen wurden, lassen sich sehr gut mit dem oben erwähnten Modell erklären, das Siebrand^{82,83} und Metz^{84,85} entwickelt haben. Dieses soll deshalb in einer kurzen Übersicht dargestellt und anschließend auf die hier untersuchten Systeme bis zur gruppentheoretischen Analyse angewandt werden. Die Beschreibung der strahlungslosen Übergänge $S_1 \rightsquigarrow T_1^u$ und $T_1^u \rightsquigarrow S_0$ unterscheidet sich prinzipiell nicht. Die Erläuterungen beschränken sich deshalb vorerst auf die Desaktivierung von T_1^u .

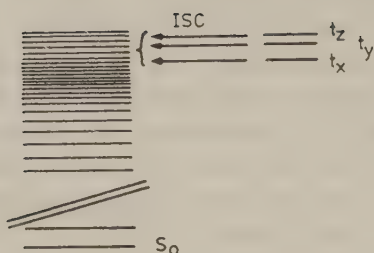


Abb. 17: Modell des ISC-Prozesses zwischen Singulett- und Triplettssystem

Abbildung 17 zeigt, daß in der Modellvorstellung der strahlungslose Übergang in einem Nullfeldniveau t_u des Schwingungsgrundzustandes von T_1 beginnt und iso-energetisch in einem vibronisch angeregten Singulettzustand $S_{0,v}$ endet.

Unter der Bedingung genügend dichter Endzustände⁹³ läßt sich die kinetische Rate für einen solchen Prozeß durch folgende Gleichung (Goldene Regel) ausdrücken:

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle T_{1,0}^u \mid H_{int} \mid S_{0,v} \rangle \right|^2 \rho(E) \quad (35)$$

Dabei stellt H_{int} den Operator dar, der Singulett- und Triplettzustände verbindet, und $\rho(E)$ gibt die Dichte der Endzustände an. Entscheidend für die Behandlung des Pro-

blems wirkt sich die Wahl des Basissatzes zur Bildung der Wellenfunktionen von T_1^u und $S_{0,v}$ aus. Eng verknüpft damit ist die Form, die der Operator H_{int} annimmt. Eine Zusammenfassung dieses Problems geben E.W. Schlag et al.⁹⁴

Siebrand^{82,83} wie auch Metz^{84,85} verwenden sogenannte "pure spin adiabatic Born-Oppenheimer" Wellenfunktionen, die als Eigenfunktionen zu einem elektronischen Hamilton-Operator $H'_{el} = H - T(Q) - H_{so}$ gebildet werden. H stellt den gesamten Moleküloperator dar (Elektronen und Kerne), $T(Q)$ ist der Operator für die kinetische Energie der Kerne und H_{so} bezeichnet den Spin-Bahnkopplungsoperator. Wie man sieht, besteht der Name für die Wellenfunktionen nicht zu unrecht, denn die Born-Oppenheimer Näherung $H_{el} = H - T(Q)$ ist bei der Bildung der Wellenfunktionen gültig, die Separation von Kern- und Elektronenbewegung, die man adiabatisch nennt, besteht, und die Herausnahme von H_{so} aus dem elektronischen Operator führt zu Funktionen, die bezüglich des Spins eine reine Multiplizität besitzen. Sowohl $T(Q)$ als auch H_{so} mischen natürlich Zustände, die durch solche Funktionen beschrieben werden. Deshalb muß für den Störoperator H_{int} gelten:

$$H_{int} = H_{so} + T(Q) \quad (36)$$

Setzt man die Wellenfunktionen und den Operator in das Matrixelement von k_{ISC} (35) ein, so erhält man eine große Anzahl von Termen, die eine Näherung erforderlich machen. Diese besteht darin, daß die Mischung durch $T(Q)$ vorerst vernachlässigt wird. Damit ergibt sich k_{ISC} zu:

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle T_1^u(q, Q) \ x_{T_1}^o(Q) \mid H_{so}(q, Q) \mid S_0(q, Q) x_{so}^v(Q) \rangle \right|^2 \rho(E) \quad (37)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

$T_1^u(q, Q) X_{T_1}^0(Q)$	pure spin adiabatic Born Oppenheimer W.F.
$\left. \begin{matrix} T_1^u(q, Q) \\ S_0(q, Q) \end{matrix} \right\}$	elektronische Wellenfunktionen abhängig von den Elektronen- koordinaten q und parametrisch abhängig von den Kernkoordi- naten Q

$X_{T_1}^0(Q)$ = Schwingungswellenfunktion im Schwingungs-
grundzustand von T_1 .

Nun lassen sich die Schwingungswellenfunktionen als Frank-Condon Faktor FC aus dem Matrixelement herausziehen und für k_{ISC} ergeben sich 3 Faktoren:

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{h} \cdot FC \cdot V^2 \cdot \rho(E) \quad (38)$$

V ist dabei das elektronische Matrixelement, das nur noch parametrisch von Q abhängt:

$$V(q, Q) = \langle T_1^u(q, Q) | H_{SO}(q, Q) | S_0(q, Q) \rangle \quad (39)$$

In dieser separierten Form ist k_{ISC} grundsätzlich lösbar.

Zur Interpretation der Raten, die mit Hilfe der ODMR gemessen werden, ist das elektronische Matrixelement V von großem Interesse. Wie bereits erwähnt, vermag die ODMR, abgesehen von der Gesamtdeaktivierungsrate k_u , nur relative Raten für die einzelnen Nullfeldniveaus t_u zu bestimmen. Da sich aber weder der Franck-Condon Faktor FC noch die Dichte der Endzustände $\rho(E)$ für die einzelnen t_u 's von T_1 unterscheiden, hängen die relativen Raten von

dem Verhältnis der elektronischen Matrixelemente ab:

$$\frac{k_i}{k_j} \sim \frac{V_i^2}{V_j^2} \quad (40)$$

Eine theoretische Untersuchung des elektronischen Matrixelementes reicht somit zur Interpretation aus. Die weitere Diskussion beschränkt sich daher auf $V(q, Q)$.

$V(q, Q)$ ist durch die Vernachlässigung des Operators $T(Q)$, die zu Gleichung (37) führte, mit einem Fehler behaftet. Herzberg und Teller haben eine nach ihnen benannte Näherung⁹⁵ angegeben, durch die sich die Bewegung der Kerne wieder einführen läßt. In dieser Näherung entwickelt man das elektronische Matrixelement an der Kerngleichgewichtslage Q_0 als Taylorreihe nach den Koordinaten der Normal-schwingungen Q_K . Die Reihe führt für $V(q, Q)$ zu einer Form der Spin-Bahnkopplung, die durch vielfache vibronische Kopplung im Singulett- und Triplettssystem erweitert wird. Geht man bis zur Störungsrechnung zweiter Ordnung bezüglich des H_{so} -Operators, so erhält man drei sich in ihrer Ordnung unterscheidende Anteile $H_{so}^{(0)}$, $H_{so}^{(1)}$ und $H_{so}^{(2)}$. Diese geben in detaillierter Weise Aufschluß über die Mechanismen der strahlungslosen Prozesse und sollen deshalb ausführlich diskutiert und auf die hier untersuchten Moleküle angewandt werden.

Der Term nullter Ordnung $H_{so}^{(0)}$:

$$H_{so}^{(0)} = \langle T_1^u | H_{so} | S_0 \rangle_{Q_0} \quad (41)$$

entspricht der direkten Spin-Bahnkopplung zwischen dem Triplettnullfeldniveau t_u von T_1 und dem Grundzustand.

H_{SO} verknüpft dabei einen $\pi\pi^*$ Zustand mit dem Grundzustand.

Der Term 1. Ordnung $H_{SO}^{(1)}$ ist komplexer und führt durch die Herzberg-Teller Näherung zu zusätzlicher vibronischer Kopplung.

$$H_{SO}^{(1)} = \sum_m \left[\frac{\langle T_1^u | \partial H_e / \partial Q | T_m^u \rangle}{E_1 - E_m} \langle T_m^u | H_{SO} | S_0 \rangle + \langle T_1^u | \partial H_{SO} / \partial Q | S_0 \rangle \right. \\ \left. + \langle T_1^u | H_{SO} | S_m \rangle \frac{\langle S_m | \partial H_e / \partial Q | S_0 \rangle}{E_0 - E_m} \right] Q_0 \quad (42)$$

Der erste Summand von $H_{SO}^{(1)}$ enthält Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Triplettssystem, während der dritte Summand gerade umgekehrt Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Singulettssystem berücksichtigt. In beiden Fällen findet die Spin-Bahnkopplung zu einem dazwischen liegenden Triplettzustand T_m^u oder Singulettzustand S_m statt. Als Zwischenzustand kann ein $\pi\pi^*$ Zustand oder ein $\sigma\pi^*$ bzw. $\pi\sigma^*$ Zustand auftreten. Der zweite Summand von $H_{SO}^{(1)}$ ist die sogenannte "spin-vibronic" Kopplung. Sie verknüpft die beiden Zustände T_1 ($\pi\pi^*$) und S_0 ohne einen Zwischenzustand. Von dem Term 2. Ordnung $H_{SO}^{(2)}$ der Herzberg-Teller Entwicklung soll hier nur der erste Summand festgehalten werden, da sich dabei das Prinzipielle dieses Terms zeigen läßt.

$$H_{SO}^{(2)} = \frac{\langle T_1^u | \partial H_e / \partial Q | T_m^u \rangle}{E_1 - E_m} \langle T_m^u | H_{SO} | S_n \rangle \frac{\langle S_n | \partial H_e / \partial Q | S_0 \rangle}{E_0 - E_n} + \dots \quad (43)$$

Die Matrixelemente, die in den Gleichungen $H_{SO}^{(0)}$, $H_{SO}^{(1)}$ und $H_{SO}^{(2)}$ auftreten, können gruppentheoretisch für ein bestimmtes Molekül gelöst werden. Man sondert dadurch solche Matrixelemente aus, die sich bei einer Berechnung zu Null ergeben würden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Coronenderivate gehören der C_{2v} Punktgruppe an.

C_{2v}	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	$x R_y$
B_2	1	-1	-1	1	$y R_x$

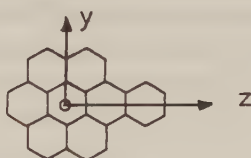


Abb. 18: Charakterentafel von C_{2v} und Achsensystem für die Coronenverbindungen

Die Punktgruppe und die Bezeichnung des Achsensystems für die Moleküle sind in Abbildung 18 dargestellt.

Bevor die gruppentheoretische Analyse durchgeführt und diskutiert werden soll, sind einige Voraussetzungen zu klären:

- 1) Aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen als angeregte elektronische Zustände $\pi\pi^*$ und $\sigma\pi^*$ bzw. $\pi\sigma^*$ Zustände. Die $\pi\pi^*$ Zustände verhalten sich bei Spiegelung an der Molekülebene (zy) symmetrisch und gehören daher in C_{2v} den irreduziblen Darstellungen A_1 oder B_2

an. Der Grundzustand hat ebenfalls π Charakter und ist totalsymmetrisch. Die $\pi\pi^*$ Zustände und der Grundzustand werden auf Grund ihres Symmetrieverhaltens zusammengefaßt und weiterhin nur noch als π Zustände bezeichnet.

Die $\pi\sigma^*$ und $\sigma\pi^*$ Zustände sind gegenüber dem Symmetrielement der Molekülebene antisymmetrisch und gehören deshalb den irreduziblen Darstellungen A_2 und B_1 an. Sie werden auf Grund ihres gleichartigen Symmetrieverhaltens in der weiteren Diskussion zusammenfassend mit $\sigma\pi^*$ bezeichnet.

- 2) Es wurde gezeigt, daß Hückel-Rechnungen^{96,97} die Symmetrie und die Lage von T_1 zufriedenstellend wiedergeben können. Für T_1 von Benzocoron⁹⁸ ergab sich B_2 Symmetrie für die Ortsfunktion.

Durch Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen⁹⁸ wurde das bestätigt. Erneute Hückel-Rechnungen⁹⁹ ergaben auch für Naphthacoron und Dibenzocoron B_2 Ortssymmetrie für T_1 .

- 3) Aus Absorptionsmessungen²⁵ ist bekannt, daß der erste angeregte Singulettzustand wie der Grundzustand totalsymmetrisch ist. Population $S_1 \rightsquigarrow T_1$ und strahlungslose Desaktivierung $T_1 \rightsquigarrow S_0$ unterscheiden sich somit in der gruppentheoretischen Behandlung nicht.
- 4) Die Symmetrie der Nullfeldspinfunktion t_u von T_1 läßt sich aus der Charakterentafel entnehmen. t_u verhält sich jeweils wie der Rotationsvektor R_u . Damit ist die Gesamtsymmetrie von T_1 : $B_2 \otimes \Gamma_{t_u}$ für jedes Nullfeldniveau verschieden. Dies ist eine wesentliche Ursache für die unterschiedliche Population und Desaktivierung der Nullfeldniveaus.

- 5) Obwohl die gruppentheoretische Behandlung über die Größe von Matrixelementen nichts aussagen kann, ist durch Rechnungen^{84,100} und Experimente^{101,102} bekannt, daß Spin-Bahnkopplung zwischen reinen π Zuständen wesentlich kleiner ist als zwischen $\pi\pi^*$ und $\sigma\pi^*$ Zuständen. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Kopplung von π Zuständen nur zu Dreizentrenintegralen²⁷ führt, während die Kopplung von $\sigma\pi^*$ und π Zuständen Einzentrenintegrale²⁷ ergibt. Letztere sind um den Faktor 100 größer^{84,101}.

Bedenkt man ferner, daß das elektronische Matrixelement V in den Gleichungen für die kinetischen Raten quadratisch erscheint, so ist verständlich, daß die Spin-Bahnkopplung zwischen reinen π Zuständen gegenüber der Kopplung zwischen $\sigma\pi^*$ und π Zuständen nur vernachlässigbar kleine Beiträge für die kinetischen Raten liefert.

Mit diesen Voraussetzungen sind die Gleichungen für $H_{SO}^{(0)}$, $H_{SO}^{(1)}$ und $H_{SO}^{(2)}$ in der vorliegenden Arbeit gruppentheoretisch gelöst worden.

3B_2	$\langle T_1^U H_{SO} S_0 \rangle$
$tz(a_2)$	_____
$ty(b_1)$	_____
$tx(b_2)$	$^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow{(3)[a]} H_{SO} \xleftrightarrow{(1)[a]} ^1A_1(\pi\pi)$

[a] : Die Zahl in Klammern steht für Dreizentrenintegral(3) und Einzentrenintegral (1)

Tab. 2: Direkte Spin-Bahnkopplung

3B_2	$\langle T_1^U \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} T_m^U \rangle \quad \langle T_m^U H_{So} S_0 \rangle$
$tz(a_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_1]{\text{vibr.}} {}^3A_2(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[(1)]{H_{So}} {}^1A_1(\pi\pi)$
$ty(b_1)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[a_2]{} {}^3B_1(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[(1)]{} {}^1A_1(\pi\pi)$
$tx(b_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_2]{} {}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[(3)]{} {}^1A_1(\pi\pi)$

Tab. 3: Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Triplettsystem

3B_2	$\langle T_1^U H_{So} S_m \rangle \quad \langle S_m \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} S_0 \rangle$
$tz(a_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[(1)]{H_{So}} {}^1B_1(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[b_1]{\text{vibr.}} {}^1A_1(\pi\pi)$
$ty(b_1)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[(1)]{} {}^1A_2(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[a_2]{} {}^1A_1(\pi\pi)$
$tx(b_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[(3)]{} {}^1A_1(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[a_1]{} {}^1A_1(\pi\pi)$

Tab. 4: Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Singulettssystem

3B_2	$\langle T_1^u \frac{\partial H_{So}}{\partial Q_k} S_0 \rangle$
$tz(a_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[(3) b_1]{\frac{\partial H_{So}}{\partial Q_k}} {}^1A_1(\pi\pi)$
$ty(b_1)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[(3) a_2]{} {}^1A_1(\pi\pi)$
$tx(b_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[(3) a_1]{} {}^1A_1(\pi\pi)$

Tab. 5: Spin-Vibronic Kopplung

3B_2	$\langle T_1^u \frac{\partial H_e}{\partial Q_k} T_m^u \rangle \quad \langle T_m^u H_{So} S_n \rangle \quad \langle S_n \frac{\partial H_e}{\partial Q} S_0 \rangle$
$tz(a_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_1]{\text{vibr.}} {}^3A_2(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[(1)]{H_{So}} {}^1A_1(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[a_1]{\text{vibr.}} {}^1A_1(\pi\pi)$
$ty(b_1)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_1]{} {}^3A_2(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[(1)]{} {}^1B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_2]{} {}^1A_1(\pi\pi)$
$tx(b_2)$	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_1]{} {}^3A_2(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[(1)]{} {}^1B_1(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow[b_1]{} {}^1A_1(\pi\pi)$

Tab. 6: Der erste Summand von $H_{So}^{(2)}$

In den Tabellen 2 - 6 sind die gewonnenen Resultate für die einzelnen Nullfeldniveaus t_u des 3B_2 Zustandes dargestellt. Dabei ergibt sich folgendes Bild:

- 1) Die verschiedenen Mechanismen der Spin-Bahnkopplung führen für die Nullfeldniveaus t_z und t_y jeweils gemeinsam zu Einzentren- oder Dreizentrenintegralen. Populations- und Desaktivierungsverhalten müssen deshalb aus theoretischer Sicht für beide Niveaus sehr ähnlich sein. Aus diesem Grund faßt man die Nullfeldniveaus t_z und t_y häufig unter der Bezeichnung "in-plane"-Niveaus zusammen. Das verbleibende Nullfeldniveau t_x - out-of-plane Niveau genannt - hebt sich in seinem Verhalten bezüglich der Spin-Bahnkopplung deutlich von den in-plane Niveaus ab.
- 2) Die direkte Spin-Bahnkopplung $H_{so}^{(0)}$ führt durch Dreizentrenintegrale zu einer vernachlässigbar kleinen Population und Desaktivierung des out-of-plane Nullfeldniveaus t_x . Aus Symmetriegründen verschwinden die Matrixelemente für die in-plane Niveaus.
- 3) Der Term erster Ordnung $H_{so}^{(1)}$ führt für die in-plane Niveaus t_z und t_y sowohl durch vibronische Kopplung im Singulett- als auch im Triplettssystem zu starker Spin-Bahnkopplung zwischen $\sigma\pi^*$ und π Zuständen. Out-of-plane Schwingungen der Symmetrie b_1 und a_2 nehmen an der vibronischen Kopplung teil.
Das out-of-plane Niveau t_x gelangt durch $H_{so}^{(1)}$ lediglich zu einer sehr schwachen $\pi-\pi$ Kopplung, wobei in-plane Schwingungen der Symmetrie b_2 und a_1 mitwirken. Insgesamt führt $H_{so}^{(1)}$ somit nur für die in-plane Niveaus t_y und t_z zu effektiven Populations- und Desaktivierungskanälen.
- 4) Der Spin-vibronic Mechanismus in $H_{so}^{(1)}$ ist vernachlässig-

bar klein gegenüber der Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Singulett- und Triplettssystem. Dies stimmt mit den herrschenden Vorstellungen¹⁰³ bezüglich der Gewichtung der einzelnen Spin-Bahnkopplungsmechanismen überein.

- 5) Der Term zweiter Ordnung $H_{so}^{(2)}$ führt für alle 3 Nullfeldniveaus unter Verwendung von in-plane und out-of-plane Schwingungen zu Einzentrenintegralen. (Einzentrenintegrale zwischen zwei $\sigma\pi^*$ Zuständen sind auf Grund der zwei Achsen (hier z und y), die Anteile von σ -Bindungen enthalten können, möglich.) Alle drei Nullfeldniveaus können durch diesen Term gleichermaßen populiert und deaktiviert werden.
- 6) Die Punkte 2 - 5 zeigen, daß die beiden in-plane Niveaus t_y und t_z durch $H_{so}^{(1)}$ in erster Ordnung zu Einzentrenintegralen gelangen, das out-of-plane Niveau t_x dagegen erst in zweiter Ordnung. Durch die höhere Ordnung wird der effektive Beitrag der Einzentrenintegrale für die kinetischen Raten von t_x gegenüber dem Beitrag in t_y und t_z reduziert. Die in-plane Niveaus t_y und t_z sollten deshalb aus theoretischer Sicht wesentlich größere Populations- und strahlungslose Desaktivierungsraten aufweisen als das out-of-plane Niveau t_x . Die Größenordnung des Unterschieds zwischen in-plane und out-of-plane Raten kann mit Hilfe der Rechnungen, die für das Naphthalin^{84,85} ausgeführt worden sind, abgeschätzt werden. Danach ergeben sich für die in-plane Desaktivierungsraten k_z^n und k_y^n :

$$k_z^n + k_y^n = (10 \text{ bis } 30) k_x^n \quad (44)$$

Ein Vergleich mit dem Naphthalin ist insofern zulässig¹⁹, als zur Bildung des Verhältnisses von in-plane

zu out-of-plane Raten nur das Symmetrieelement, das die Molekülebene darstellt, zu berücksichtigen ist. Ferner gehören beide Moleküle zu den reinen aromatischen Kohlenwasserstoffen und enthalten keine unterschiedlichen Heteroatome oder Schweratome.

- 7) Eine Differenzierung zwischen den in-plane Raten kann auf Grund der gruppentheoretischen Ergebnisse allein nicht vorgenommen werden, worauf in Punkt 1) schon hingewiesen worden ist. Berücksichtigt man jedoch die Energienenner der Spin-Bahnkopplung in $H_{SO}^{(1)}$, so würden die kinetischen Raten von t_z größer sein, wenn 3A_2 und 1B_1 Zustände energetisch niedriger liegen würden als 3B_1 und 1A_2 Zustände. Wäre die Situation umgekehrt, sollten die Raten von t_y größer sein. Voraussetzung für eine solche Betrachtung ist, daß die Matrixelemente für t_y und t_z vergleichbar groß sind, was im allgemeinen als erfüllt angesehen¹⁹ wird. Die Lage der $\sigma\pi^*$ Zustände A_2 und B_1 ist experimentell und durch einfache Hückel-Rechnung nicht zugänglich. Auf die uns zur Verfügung gestellten Ergebnisse¹⁰⁴ einer extended Hückel-Rechnung in Verbindung mit der Diskussion der gemessenen Raten wird in Kapitel 6.3.1.3 eingegangen.

5.2.3 Strahlende Desaktivierung (Phosphoreszenz) der Nullfeldniveaus von T_1

A.C. Albrecht¹⁰³ ist der entscheidende Schritt zur theoretischen Deutung der Phosphoreszenzeigenschaften von Benzol gelungen. W. Siebrand¹⁰⁵, M.A. El-Sayed¹⁰⁶ und J.H. van der Waals¹⁰⁷ erweiterten die entwickelten Modellvorstellungen, so daß die Phosphoreszenz von allgemein aromatischen und heterocyclischen Systemen unter Berücksichtigung

der Nullfeldniveaus von T_1 erklärt werden konnte. Erste ODMR-Experimente erlaubten kurz darauf, die Theorie der strahlenden Desaktivierung sehr detailliert zu überprüfen. In diesem Kapitel werden die theoretischen Ergebnisse der oben erwähnten Arbeiten dargestellt. Eine gruppentheoretische Anwendung auf die untersuchten Moleküle schließt sich an.

Die strahlende Rate aus einem der drei Nullfeldniveaus von T_1 in einen beliebigen Schwingungszustand von S_0 ist durch folgende Gleichung¹⁰⁰ gegeben:

$$k_u^r = \frac{4}{9} (W_v \alpha)^3 \left| \langle X_{S_0}^v | M_{S_0 T_1}^u | X_{T_1}^o \rangle \right|^2 \quad (45)$$

W_v ist dabei die Emissionsfrequenz in den v -ten Schwingungszustand $X_{S_0}^v$ von S_0 , ausgehend vom o -ten Schwingungszustand $X_{T_1}^o$ von T_1 .

α bedeutet die Feinstrukturkonstante und $M_{S_0 T_1}^u$ ist der elektronische Teil des Dipolübergangsmoments¹⁰⁵ in 1. Ordnung Störungsrechnung:

$$M_{S_0 T_1}^u = \sum_j \left[\frac{\langle S_0 | H_{SO} | T_j^u \rangle \langle T_j^u | D | T_1^u \rangle}{E_{S_0} - E_{T_j}} + \frac{\langle S_0 | D | S_j \rangle \langle S_j | H_{SO} | T_1^u \rangle}{E_{T_1} - E_{S_j}} \right] \quad (46)$$

$D = \sum_i e_i r_i$ stellt den elektronischen Dipoloperator dar.

Der erste Summand in Gleichung (46) mischt dem Grundzustand Triplettcharakter zu, wodurch die Phosphoreszenz Oszillatorenstärke von Triplett-Triplettübergängen $T_1^u \rightarrow T_j^u$ gewinnt. Der zweite Summand ist prinzipiell gleich aufgebaut. Mit ihm erhält die Phosphoreszenz Oszillatorenstärke aus Singulett-Singulett Übergängen $S_0 \rightarrow S_j$ durch Zumischung von Singulettcharakter zu T_1^u . Im Unterschied zur strahlungslosen Desaktivierung ist für die Intensität der strahlenden Desaktivierung neben der Spin-Bahnkopplung $\langle S_0 | H_{SO} | T_j^u \rangle / (E_{S_0} - E_{T_j})$ auch die Oszillatorenstärke des angekoppelten Dipolübergangs z.B. $\langle T_j^u / D / T_1^u \rangle$ maßgebend. Polarisationsuntersuchungen^{103,108} haben gezeigt, daß die Phosphoreszenz in der 0-0 Bande senkrecht zur Molekülebene polarisiert ist. Das bedeutet, daß die angekoppelten Dipolübergänge ebenfalls senkrecht polarisiert sein müssen. Nur Übergänge zwischen π und $\sigma\pi^*$ Zuständen im Singulett- bzw. Triplettssystem weisen eine solche Polarisation auf. Deshalb müssen als T_j^u und S_j -Zustände in Gleichung (46) $\sigma\pi^*$ Zustände berücksichtigt werden.

Dies zeigt, wie entscheidend auch für die strahlende Desaktivierung Einzentrenintegrale der Spin-Bahnkopplung sind. Obwohl die Oszillatorenstärke von $\sigma\pi^*$ Übergängen klein ist gegenüber der Oszillatorenstärke von $\pi\pi^*$ Übergängen, sind doch die Einzentrenintegrale der Spin-Bahnkopplung zwischen π und $\sigma\pi^*$ Zuständen um so vieles größer als die Dreizentrenintegrale der Spin-Bahnkopplung zwischen zwei π Zuständen, daß die Gesamtbeiträge zu $M_{S_0T_1^u}$ durch $\sigma\pi^*$ Zustände stark überwiegen.

Nach A.C. Albrecht¹⁰³ entwickelt man auch für die strahlende Desaktivierung den H_{SO} Operator in Gleichung (46) entsprechend der Herzberg-Teller Näherung⁹⁵ entlang den Normalkoordinaten Q_K . Durch Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung (entspricht 1. Ordnung bezüglich H_{SO}) erhält man vier für die Phosphoreszenz entscheidende Mechanismen:

1) direkte Spin-Bahnkopplung

$$\sum_n \frac{\langle T_1^u | H_{so} | S_n \rangle}{E_{T_1} - E_{S_n}} \langle S_n | D | S_0 \rangle ; \quad \sum_n \frac{\langle S_0 | H_{so} | T_n^u \rangle}{E_{S_0} - E_{T_n}} \langle T_n^u | D | T_1^u \rangle$$

2) Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Singulettssystem

$$\sum_n \sum_{m \neq n} \frac{\langle T_1^u | H_{so} | S_m \rangle \langle S_m | \partial H_e / \partial Q | S_n \rangle}{(E_{T_1} - E_{S_n}) (E_{T_1} - E_{S_m})} \langle S_n | D | S_0 \rangle$$

3) Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Triplettssystem

$$\sum_n \sum_{m \neq n} \frac{\langle T_1^u | \partial H_e / \partial Q | T_m^u \rangle \langle T_m^u | H_{so} | S_n \rangle}{(E_{T_1} - E_{S_n}) (E_{T_1} - E_{T_m})} \langle S_n | D | S_0 \rangle$$

4) Spin-vibronic Kopplung

$$\sum_n \frac{\langle S_n | \partial H_{so} / \partial Q | T_1^u \rangle}{E_{T_1} - E_{S_n}} \langle S_n | D | S_0 \rangle$$

Unter den Punkten 1. - 4. sind die Mechanismen zusätzlich mit den angekoppelten Dipolübergängen dargestellt. Nur für die direkte Spin-Bahnkopplung unter Punkt 1. ist auch die Zumischung von Triplettcharakter in den Grundzustand berücksichtigt. Dies ist für die Mechanismen 2. - 4. auf Grund der höheren Ordnung und wegen des größeren Energienenners nicht erforderlich.

${}^3B_2(\pi\pi^*)$	$\langle T_1^i H_{So} S_n \rangle \langle S_n \hat{D} S_0 \rangle$ direct SOC	$\langle S_0 H_{So} T_n^U \rangle \langle T_n^U \hat{D} T_1^U \rangle$ direct SOC
$t_z(a_2)$	$ \begin{array}{c} {}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow{\text{SOC}} {}^1B_1(\sigma\pi^*) \\ \updownarrow (x) \\ {}^1A_1(\pi\pi) \end{array} $	$ \begin{array}{c} {}^1A_1(\pi\pi^*) \xleftrightarrow{\text{SOC}} {}^3A_2(\sigma\pi^*) \\ \updownarrow (x) \\ {}^3B_2(\pi\pi^*) \end{array} $
$t_y(b_1)$	—	—
$t_x(b_2)$	$ \begin{array}{c} \pi \xleftrightarrow{\text{SOC}} \pi \\ \text{three-centre contribution} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \pi \xleftrightarrow{\text{SOC}} \pi \\ \text{three-centre contribution} \end{array} $

Tab. 7: Direkte Spin-Bahnkopplung

${}^3B_2(\pi\pi^*)$	$\langle T_1^i H_{SO} S_m \rangle \langle S_m \frac{\partial H_e}{\partial Q} S_n \rangle \langle S_n \hat{D} S_o \rangle$ SOC with vibr. coupling in the singlet manifold
$t_z(a_2)$	Diagram illustrating the energy levels and transitions for the $t_z(a_2)$ transition. The triplet state ${}^3B_2(\pi\pi^*)$ is coupled to the singlet state ${}^1B_1(\sigma\pi^*)$ via SOC. The singlet manifold includes ${}^1B_2(\pi\pi^*)$, ${}^1B_1(\sigma\pi^*)$, and ${}^1A_1(\pi\pi^*)$ states, which are further coupled to 1A_1 ground states via vibrational coupling (vibr.) and vibronic coupling (a_1, a_2, b_1). The transitions are labeled with symmetry labels (y), (x), and (z).
$t_y(b_1)$	Diagram illustrating the energy levels and transitions for the $t_y(b_1)$ transition. The triplet state ${}^3B_2(\pi\pi^*)$ is coupled to the singlet state ${}^1A_2(\sigma\pi^*)$ via SOC. The singlet manifold includes ${}^1A_1(\pi\pi^*)$, ${}^1B_2(\pi\pi^*)$, and ${}^1B_1(\sigma\pi^*)$ states, which are further coupled to 1A_1 ground states via vibrational coupling (vibr.) and vibronic coupling (a_2, b_1, b_2). The transitions are labeled with symmetry labels (z), (y), and (x).
$t_x(b_2)$	SOC $\pi \longleftrightarrow \pi$ three-centre contribution

Tab. 8: Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Singulettssystem

${}^3B_2(\pi\pi^*)$	$\langle T_1^i \frac{\partial H_0}{\partial Q} T_m^i \rangle \langle T_m^i H_{SO} S_n \rangle \langle S_n \hat{D} S_0 \rangle$ SOC with vibr. coupling in the triplet manifold
$t_z(a_2)$	Diagram illustrating vibronic coupling between triplet and singlet states for the $t_z(a_2)$ transition. The diagram shows three levels of triplet states on the left and three levels of singlet states on the right. The triplet states are ${}^3B_1(\sigma\pi^*)$, ${}^3B_2(\pi\pi^*)$, and ${}^3A_2(\sigma\pi^*)$. The singlet states are ${}^1B_2(\pi\pi^*)$, ${}^1B_1(\sigma\pi^*)$, and ${}^1A_1(\pi\pi^*)$. Vibronic coupling (vibr.) is indicated by wavy arrows between the triplet states, labeled a_2, a_1, and b_1. Spin-Orbit Coupling (SOC) is indicated by double-headed arrows between the triplet and singlet states, labeled a_2, a_1, and b_1. The singlet states are further coupled to the ground state 1A_1 by arrows labeled (y), (x), and (z) respectively.
$t_y(b_1)$	Diagram illustrating vibronic coupling between triplet and singlet states for the $t_y(b_1)$ transition. The diagram shows three levels of triplet states on the left and three levels of singlet states on the right. The triplet states are ${}^3B_1(\sigma\pi^*)$, ${}^3B_2(\pi\pi^*)$, and ${}^3A_2(\sigma\pi^*)$. The singlet states are ${}^1A_1(\pi\pi^*)$, ${}^1B_2(\pi\pi^*)$, and ${}^1B_1(\sigma\pi^*)$. Vibronic coupling (vibr.) is indicated by wavy arrows between the triplet states, labeled a_2, b_1, and b_2. Spin-Orbit Coupling (SOC) is indicated by double-headed arrows between the triplet and singlet states, labeled a_2, b_1, and b_2. The singlet states are further coupled to the ground state 1A_1 by arrows labeled (z), (y), and (x) respectively.
$t_x(b_2)$	SOC $\pi \longleftrightarrow \pi$ three-centre contribution

Tab. 9: Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung im Triplettssystem

${}^3B_2(\pi\pi^*)$	$\langle S_n \frac{\partial H_{So}}{\partial Q_k} T_1' \rangle \langle S_n \hat{D} S_0 \rangle$ spin - vibronic coupling
tz (a_2)	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[\frac{\partial Q_k}{\partial H_{So}}]{}^1B_1(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow{(x)} {}^1A_1$
ty (b_1)	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_2]{}^1B_1(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow{(x)} {}^1A_1$
tx (b_2)	${}^3B_2(\pi\pi^*) \xleftrightarrow[b_1]{}^1B_1(\sigma\pi^*) \xleftrightarrow{(x)} {}^1A_1$

Tab. 10: Spin-Vibronic Kopplung

Für die untersuchten Coronenderivate wurden in dieser Arbeit die 4 Mechanismen gruppentheoretisch ausreduziert und in den Tabellen 7 - 10 dargestellt. Es gelten dieselben Voraussetzungen wie für die Tabellen 2 - 6, welche die strahlungslosen Prozesse charakterisieren. Insbesondere ist C_{2v} Symmetrie für die Moleküle und B_2 Ortssymmetrie für T_1 berücksichtigt. Ferner wurden nur gruppentheoretische Matrixelemente aufgenommen, die zu Spin-Bahnkopplung zwischen π und $\sigma\pi^*$ Zuständen führen, entsprechend den Ergebnissen der Polarisationsuntersuchungen^{103,108} an Aromaten. Aus den gruppentheoretischen Matrixelementen der Tabellen 7 - 10 geht hervor, in welchem Nullfeldniveau von T_1 ein strahlender Übergang beginnt, und in welcher Schwingungsbande des Phosphoreszenzspektrums er endet. Die Schwingungsbande ist dabei durch die Symmetrie der ihr zugrunde liegenden Schwingung gekennzeichnet. Die Polarisation des strahlenden Übergangs ist ebenfalls aus den Tabellen 7 - 10 zu entnehmen. Einige Beispiele sollen die Verwendung der Tabellen deutlich machen.

Die 0-0 Bande kann Strahlungsintensität nur durch direkte Spin-Bahnkopplung erhalten. Nach der Tabelle 7 resultiert sie deshalb mit zur Molekülebene senkrechter (x) Polarisation aus dem t_z -Nullfeldniveau. Auch die Phosphoreszenzbanden der totalsymmetrischen Schwingungen a_1 erhalten ihre Phosphoreszenzintensität aus dem t_z Nullfeldniveau. b_2 -Schwingungsbanden resultieren dagegen nur aus dem t_y -Niveau. Die Phosphoreszenz für a_2 und b_1 Schwingungen hat ihren Ursprung sowohl in t_y als auch in t_z . Nur durch die Polarisation der Strahlung unterscheiden sich hier die beiden Anteile der Nullfeldniveaus. Neben dem Ursprung und der Polarisation der Strahlung gehen aus den Tabellen 7 - 10 auch die unterschiedlichen Mechanismen und Zwischenzustände hervor, die für das Auftreten der einzelnen Phosphoreszenzbanden verantwortlich sind. Rechnungen¹⁰³ haben ergeben,

daß die direkte Spin-Bahnkopplung - wenn sie zu Einzel-trenintegralen führt - gegenüber den anderen Mechanismen überwiegt. Ferner scheint die Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung wesentlich mehr zur Intensität der Übergänge beizutragen als der spin-vibronic Mechanismus, der häufig vernachlässigt wird. Den Anteil, den eine b_1 Bande aus dem t_x -Niveau durch spin-vibronic Kopplung erhält, ist deshalb vernachlässigbar klein. Ihre wesentliche Strahlungsintensität resultiert durch Spin-Bahnkopplung mit vibronischer Kopplung aus t_y und t_z , wie bereits vorgetragen. Experimentelle Befunde¹⁰¹ bestätigen dies.

Die Tabellen 7 - 10 und die hier vorgetragenen Ergebnisse werden ihre Anwendung in den Kapiteln über die energetische Reihenfolge der Nullfeldniveaus t_u und über die Bestimmung der Symmetrie der Schwingungsbanden finden.

6. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

6.1 Optische Spektren

6.1.1 Phosphoreszenzspektren

6.1.1.1 Hochaufgelöste Struktur, Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur

Die Abbildungen 19 bis 21 zeigen die Phosphoreszenzspektren für 1,2-Benzocoronon (BC) in n-Nonan, Naphtho-(2',3';1,2)-coronon (NC) in n-Dekan und 1,2;5,6-Dibenzocoronon (DBC) in n-Oktan. Sie wurden bei Temperaturen von $T = 1,3$ K gemessen. Die Linienbreite der einzelnen Phosphoreszenzbanden liegt zwischen 5 cm^{-1} und 10 cm^{-1} . Sie ist nicht durch das Auflösungsvermögen des Spektrometers begrenzt, das zwischen $0,8\text{ cm}^{-1}$ und 3 cm^{-1} variierte.

Die hochaufgelöste Struktur der Spektren rührt von dem Shpol'skii-Effekt^{27,109-114} her. Er tritt auf, wenn die C-Kettenlänge der n-Alkane mit der Länge des zu lösenden Moleküls übereinstimmt^{109,115}, und die Temperatur unter $T = 20$ K sinkt. Die einzelnen Gastmoleküle sind unter solchen Bedingungen von den n-Alkanmolekülen nahezu gleichartig umgeben¹¹⁶, wie in einem Einkristallwirtsgitter. Dadurch verringert sich die inhomogene Linienbreite drastisch. Bei tiefen Temperaturen ist ferner die Phononenverbreiterung^{109,117,118} der Banden reduziert, so daß insgesamt die optische Linienbreite in der Regel unter 15 cm^{-1} liegt. In einem solchen Fall bezeichnet man die n-Alkane als Shpol'skii-Matrizen.

Andere Lösungsmittel, wie z.B. Polymethacrylsäuremethylester (PMMA), die man allgemein unter dem Begriff Gläser zusammenfaßt, führen bei $T = 1,3$ K zu einer beträchtlichen

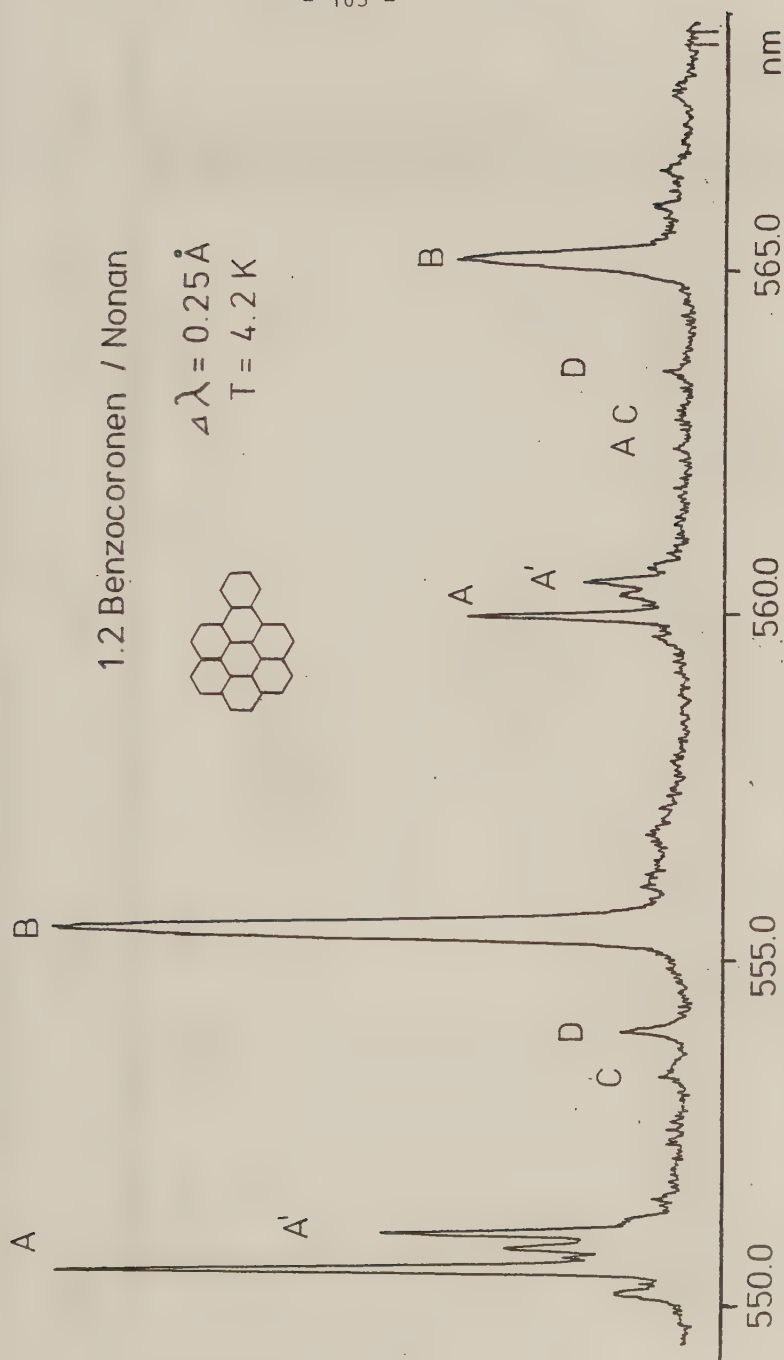


Abb. 19b: Ausschnitt aus dem Phosphoreszenzspektrum
 von 1,2-Benzocoronon / n-Nonan bei $T = 1,3 \text{ K}$

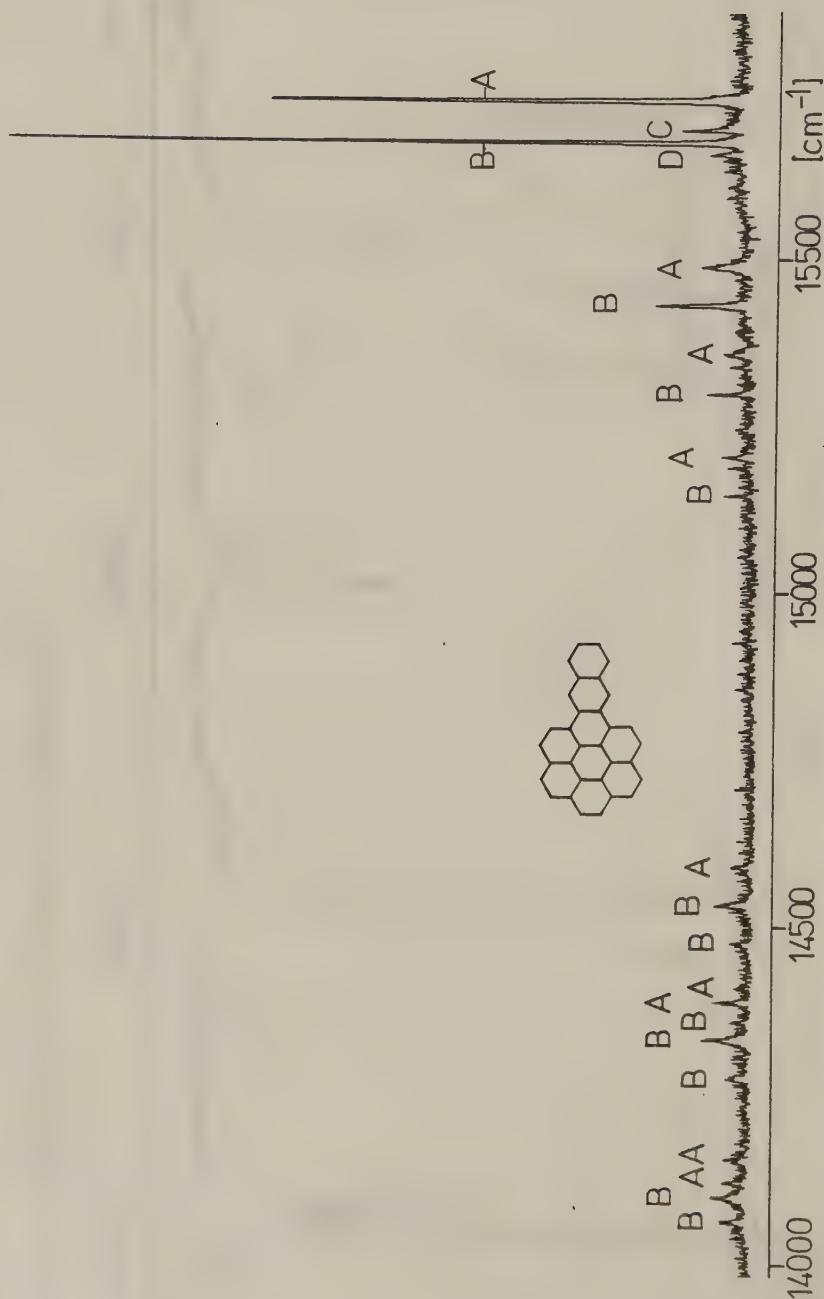


Abb. 20: Phosphoreszenzspektrum von Naphtho-(2',3';1,2)-coronen /
n-Dekan bei $T = 1,3 \text{ K}$

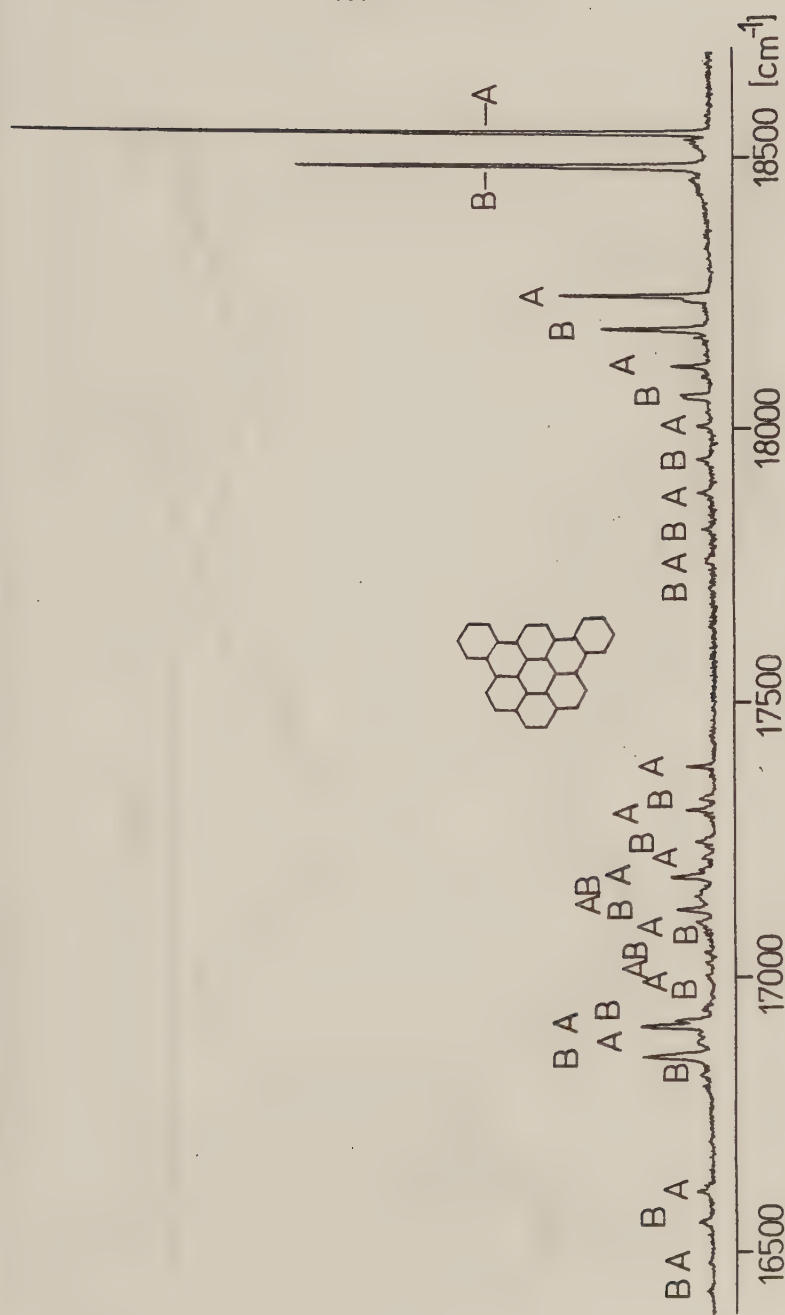


Abb. 21: Phosphoreszenzspektrum von 1,2;5,6-Dibenzocoronene / n-Oktan bei $T = 1,3 \text{ K}$

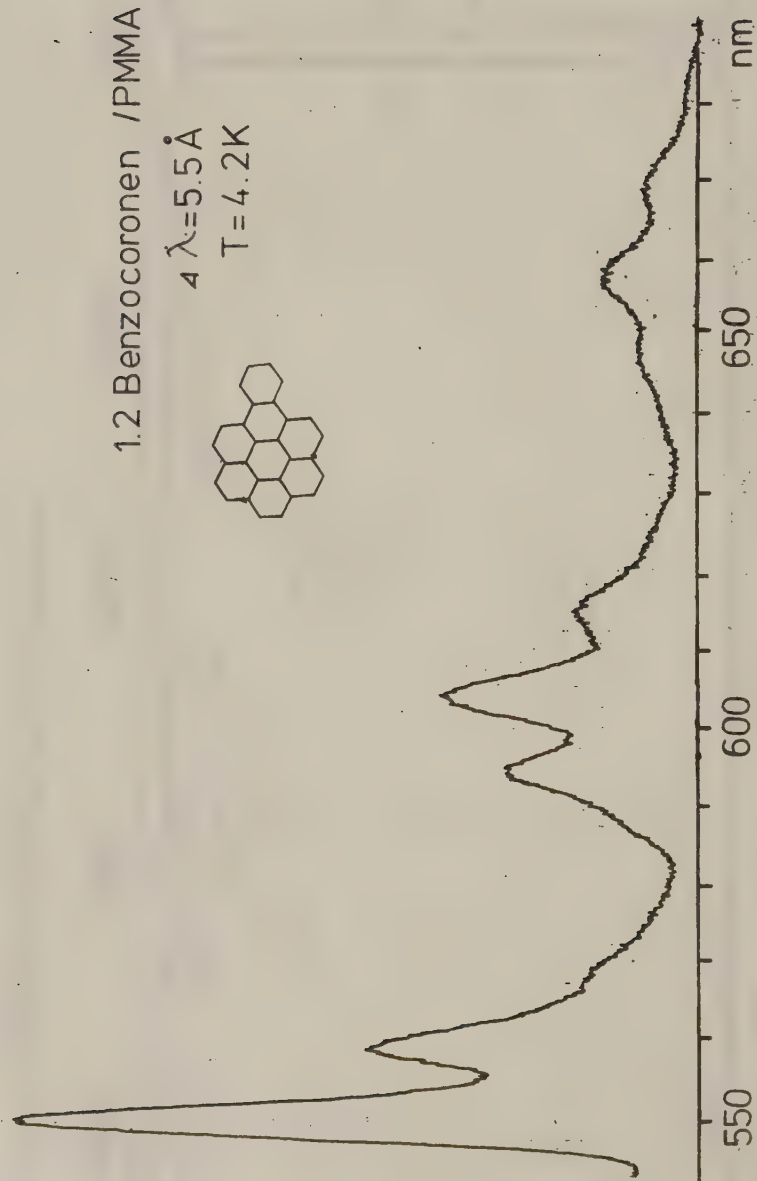


Abb. 22: Phosphoreszenzspektrum von 1,2-Benzocoronon /
PMMA bei $T = 4,2 \text{ K}$

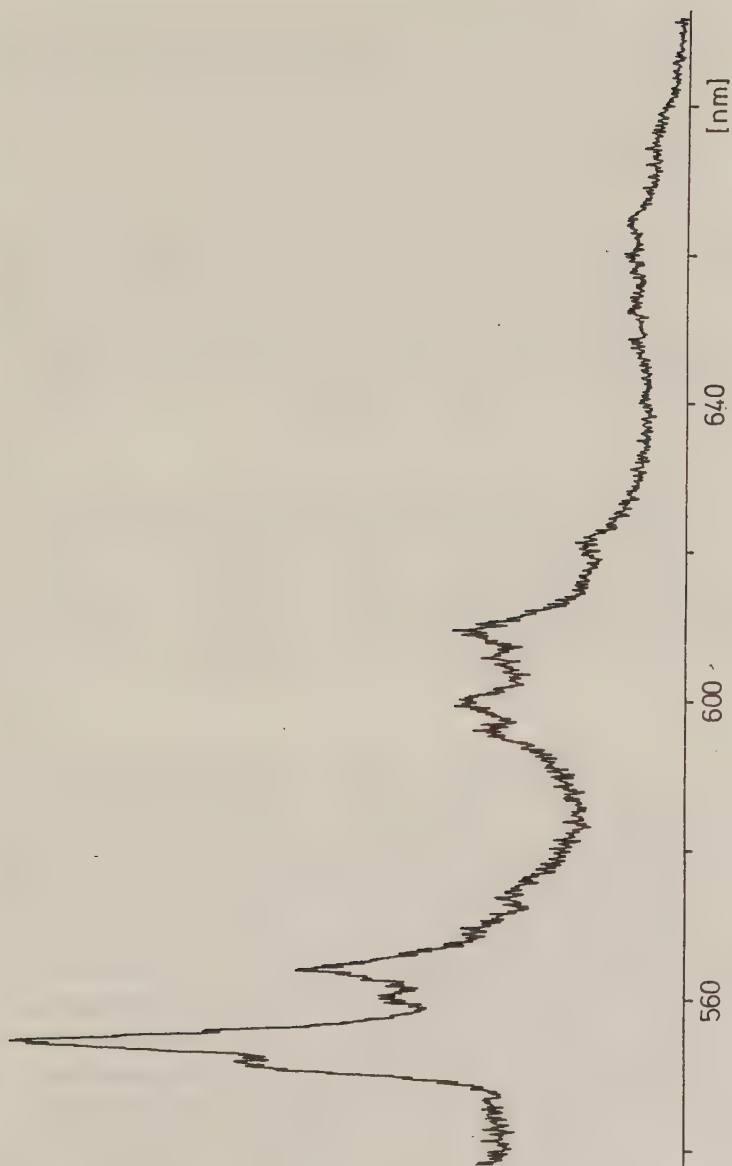


Abb. 23: Phosphoreszenzspektrum von 1,2-Benzocorononen /
n-Nonan bei $T = 77$ K

inhomogenen Linienbreite. In Abbildung 22 ist das Phosphoreszenzspektrum von BC in PMMA dargestellt. Die Halbwertsbreite der 0-0 Bande beträgt 165 cm^{-1} . Die Auflösung der Schwingungsstruktur ist gegenüber dem Spektrum in einer Shpol'skii-Matrix stark beeinträchtigt.

Den Einfluß der Temperatur^{119,120} zeigt ein Vergleich der Spektren von BC in n-Nonan bei $T = 77\text{ K}$ (Abbildung 23) und $T = 1,3\text{ K}$ (Abbildung 19). Die Halbwertsbreite der 0-0 Bande bei 77 K beträgt 115 cm^{-1} . Sie nimmt von 77 K mit sinkender Temperatur rasch ab und hat bei $T = 4,2\text{ K}$, der Temperatur des flüssigen Heliums, praktisch die Linienbreite erreicht, die man auch bei $T = 1,3\text{ K}$ mißt.

Die Phosphoreszenzspektren wurden aber dennoch bei der experimentell schwieriger zugänglichen Temperatur von $1,3\text{ K}$ gemessen, um die SLR zwischen den Triplettnullfeldniveaus auszuschalten. Dadurch wird gewährleistet, daß tatsächlich alle Schwingungsbanden die Intensität aufweisen, die ihnen durch die Spin-Bahnkopplung zukommt.

6.1.1.2 Das Auftreten von Sites in Shpol'skii-Matrizen

Bei der Verwendung von Shpol'skii-Matrizen treten im allgemeinen sogenannte Multipletts oder Sites^{116,121,122} auf. Sie wurden in den Phosphoreszenzspektren der Coronenderivate (Abbildung 10 bis 21) mit A, B, C etc. bezeichnet. Man erklärt ihr Auftreten dadurch, daß die eingelagerten Moleküle mehrere unterschiedliche Plätze in der kristallartigen Matrix einnehmen können. Auf den einzelnen Plätzen unterscheiden sich die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Matrix. Dadurch tritt eine den Plätzen entsprechende Zahl von spektral gegeneinander verschobenen Phosphoreszenzspektren auf. Bisher ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, wie das Molekül auf den einzelnen Plätzen

gegenüber den n-Alkanketten orientiert^{116,122} ist. Für die hier untersuchten Moleküle wird darauf in Kapitel 6.4 näher eingegangen.

Die Phosphoreszenzspektren von NC in n-Dekan und DBC in n-Oktan weisen jeweils zwei stark strahlende Sites auf, die mit A und B gekennzeichnet sind. Bei BC tritt außer den Sites A und B noch eine relativ dicht bei A liegende Site A' mit ähnlich starker Strahlung auf. Die restlichen Sites C, D, etc. werden hier auf Grund ihrer geringen Intensität nicht weiter untersucht. Sie erscheinen meist nur mit der intensivsten Bande, der 0-0 Bande.

Zur Identifikation der Schwingungsbanden, die zu einer Site gehören, wurde der konstante energetische Abstand verwandt, den entsprechende Schwingungsbanden in Site A und B voneinander haben. Da die Moleküle in den einzelnen Sites auch eine unterschiedliche Lebensdauer besitzen, konnte dies in Zweifelsfällen zur Zuordnung herangezogen werden.

Als eindeutigste Methode, sowohl zur Festlegung der Zahl der vorhandenen Sites als auch zur Zuordnung von Schwingungsbanden zu den einzelnen Sites haben sich die ODMR-Spektren erwiesen. Abbildung 24 zeigt als Beispiel die ODMR-Spektren, die in der 0-0 Bande der beiden Sites A und B von DBC aufgenommen wurden. Die ODMR-Signale entsprechen einem Mikrowellenübergang zwischen den beiden äußeren Triplettnullfeldniveaus. Die Resonanzfrequenzen betragen in Site A 1,895 GHz und in Site B 1,850 GHz. Dies ist ein deutlicher Unterschied in der Übergangsfrequenz. Innerhalb der Schwingungsbanden, die zum Phosphoreszenzspektrum einer Site gehören, bleibt die ODMR-Frequenz jedoch konstant. Ein ODMR-Signal, das in der jeweils zuzu-

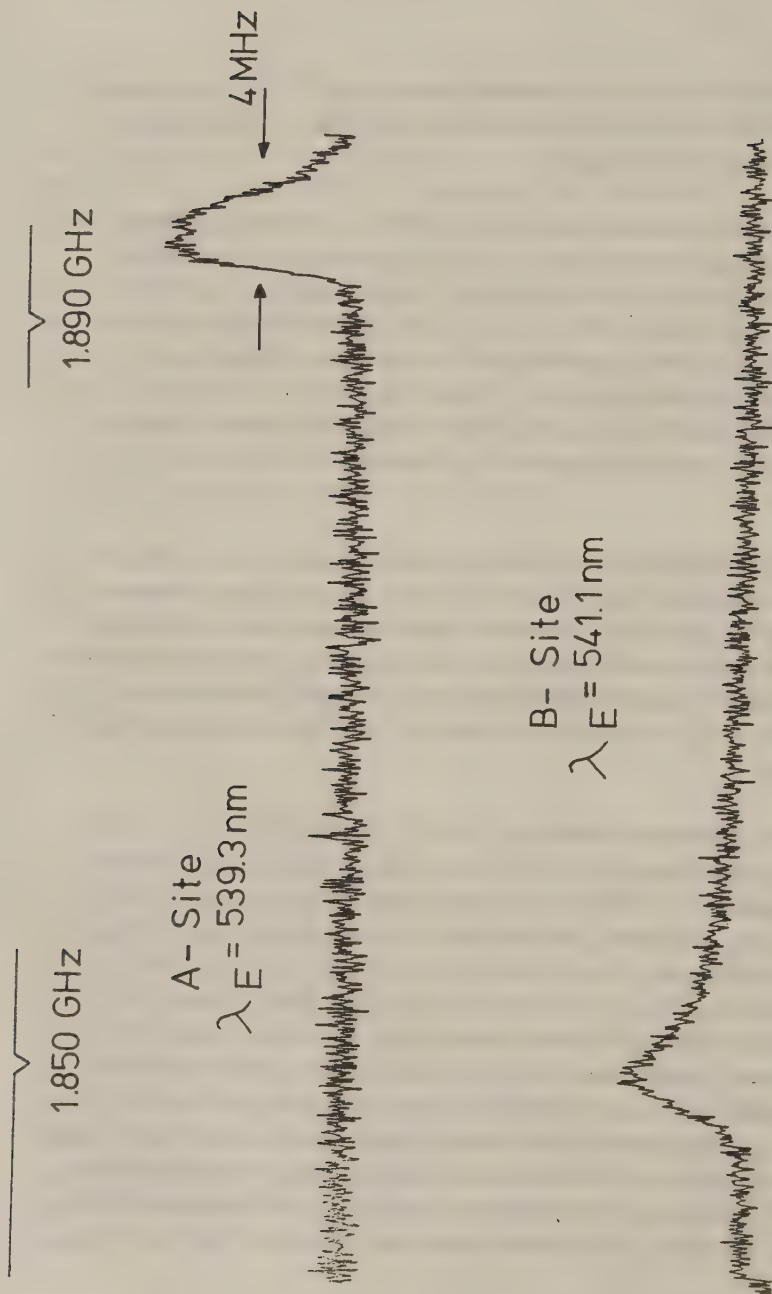


Abb. 24: ODMR-Spektren von 1,2;5,6-Dibenzocorononen /
n-Okтан bei $T = 1,3 \text{ K}$

ordnenden Schwingungsbande detektiert wird, gibt demnach Auskunft über die Zugehörigkeit der Bande. Dies kann vor allem dort mit Vorteil verwandt werden, wo das Spektrum aus vielen dicht beieinanderliegenden Schwingungsbanden besteht. Banden, die zu eventuellen Verunreinigungen gehören, können ebenfalls ausgeschieden werden.

6.1.1.3 Schwingungsanalyse

Die Phosphoreszenzspektren der Coronenderivate wurden einer Schwingungsanalyse unterworfen, um die im Phosphoreszenzspektrum auftretenden Normalschwingungen bestimmen zu können. Tabelle 11 zeigt die Schwingungsanalyse, die in Site B von BC ausgeführt wurde. Danach treten sieben Normalschwingungen mit den Frequenzen ν_1 bis ν_7 auf.

Bei der Bestimmung von Kombinations- und Oberschwingungen muß berücksichtigt werden, daß die Intensität einer Kombinations- oder Oberschwingung nicht größer sein kann als die Intensität der Ausgangsschwingungen. Ferner muß bedacht werden, daß die Kombination von zwei Schwingungen der Symmetrie Γ_a und Γ_b nur zu einer Schwingung der Symmetrie $\Gamma_a \otimes \Gamma_b$ führen kann.

Die Symmetrie der Schwingungsbanden ist in der 5. Spalte von Tabelle 1 enthalten. Sie wird zusammen mit den strahlenden Raten, die in den letzten drei Spalten auftreten, in Kapitel 6.3.1.2 behandelt.

Die Tabellen 12 und 13 enthalten die entsprechenden Schwingungsanalysen von NC und DBC. Sie wurden jeweils an der Site B durchgeführt. Für die Site A findet man auf Grund der konstanten energetischen Verschiebung aller Schwingungsbanden natürlich dieselben Normalschwingungen wie für die Site B.

Tab. 11: The vibrational analysis of 1,2-benzocoronene/n-nonane in site B

Intensity	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	possible assignment	symmetry	k_z^r	k_y^r	k_x^r
vs	18003	0	0-0		1.00	0.10	0.05
m	17696	308	$\nu_1 = 308$	a_1	1.00	0.10	0.04
vw	17620	383	$\nu_2 = 383$	a_1	1.00	0.13	0.05
vw	17507	496	$\nu_3 = 496$				
w	17386	618	$2 \times \nu_1 = 616$	a_1	1.00	0.08	0.04
vw	17312	692	$\nu_1 + \nu_2 = 691$				
vw	17200	803	$\nu_1 + \nu_3 = 804$				
vw	17079	924	$3 \times \nu_1 = 924$				
vw	16861	1143	$\nu_4 = 1143$	a_1	1.00	0.13	0.05
vw	16760	1243	$\nu_5 = 1243$	a_1	1.00	0.12	0.05
w	16644	1359	$\nu_6 = 1359$	a_1	1.00	0.13	0.05
vw	16624	1380	$2 \times \nu_1 + 2 \times \nu_2 = 1382$	a_1	1.00	0.12	0.04
vw	16553	1450	$\nu_1 + \nu_4 = 1451$				
w	16377	1627	$\nu_7 = 1627$	a_2/b_1	1.00	0.39	0.05
vw	16336	1667	$\nu_6 + \nu_1 = 1667$	a_1	1.00	0.10	0.05
vw	16071	1933	$\nu_7 + \nu_1 = 1935$	a_2/b_1	1.00	0.36	0.05

Tab. 12: The vibrational analysis of Naphtho-(2', 3'; 1, 2)-coronene/n-decane in site B

Intensity	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	possible assignment	symmetry	k_z^r	k_y^r	k_x^r
vs	15676	0	0-0		1.00	0.03	0.06
m	15431	245	$\nu_1 = 245$	a_1	1.00	none	0.08
w	15298	378	$\nu_2 = 378$	a_1	1.00	none	0.11
vw	15215	461	$\nu_3 = 461$				
vw	15205	471	$\nu_4 = 471$	a_1	1.00	none	0.12
vw	15184	492	$2 \times \nu_1 = 490$				
vw	15146	530	$\nu_5 = 530$	a_1	1.00	none	0.15
vw	15051	625	$\nu_1 + \nu_2 = 623$				
vw	14924	752	$\nu_6 = 752$	a_2/b_1	0.66	1.00	0.24
vw	14901	775	$\nu_1 + \nu_5 = 775$				
vw	14880	796	$\nu_7 = 796$				
vw	14794	882	$\nu_8 = 882$				
w	14533	1143	$\nu_9 = 1143$	a_1	1.00	none	0.14
vw	14477	1199	$3 \times \nu_1 + \nu_3 = 1196$	a_1	1.00	none	0.18
vw	14360	1316	$\nu_2 + 2 \nu_4 = 1320$	a_1	1.00	none	0.17
w	14336	1340	$\nu_{10} = 1340$	a_1	1.00	none	0.09
vw	14279	1397	$2 \times \nu_1 + \nu_2 + \nu_5 = 1398$	a_1	1.00	none	0.11
w	14100	1576	$\nu_{11} = 1576$	a_2/b_1	1.00	0.92	0.09
vw	14042	1634	$\nu_{12} = 1634$	a_2/b_1	0.72	1.00	0.14

Tab. 13: The vibrational analysis of 1,2; 5,6-dibenzocoronene/n-octane in site B

Intensity	$\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	$\Delta\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$	possible assignment	symmetry	k_z^r	k_y^r	k_x^r
vs	18480	0			1.00	0.08	0.03
m	18182	298	$\nu_1 = 298$	a_1	1.00	0.09	0.03
w	18064	416	$\nu_2 = 416$	a_1	1.00	0.11	0.04
vw	17947	533	$\nu_3 = 533$	a_1	1.00	none	0.04
vw	17816	664	$\nu_4 = 664$	a_1	1.00	none	0.04
vvw	17709	771	$\nu_5 = 771$	a_1	1.00	none	0.04
w	17328	1152	$\nu_1 + 2 \nu_2 = 1160$	a_1	1.00	none	0.04
w	17247	1233	$\nu_6 = 1233$	a_1	1.00	none	0.04
vw	17156	1324	$\nu_7 = 1324$				
w	17129	1351	$\nu_8 = 1351$	a_1	1.00	0.07	0.04
vvw	17090	1390	$\nu_9 = 1390$				
vvw	17051	1428	$2 \times \nu_1 + 2 \times \nu_2 = 1428$				
vvw	16977	1503	$\nu_{10} = 1503$				
vvw	16950	1530	$\nu_6 + \nu_1 = 1531$				
w	16863	1616	$\nu_7 + \nu_1 = 1622$	a_1	1.00	0.11	0.04
vvw	16829	1650	$\nu_8 + \nu_1 = 1649$				
vw	16563	1917	$\nu_7 + 2 \nu_1 = 1920$	a_1	1.00	none	0.04
vvw	16443	2037	$\nu_7 + \nu_1 + \nu_2 = 2038$				

6.1.2 Fluoreszenzspektren und Site-Splitting

Die Fluoreszenzspektren der Coronenderivate sind in den Abbildungen 25 bis 27 dargestellt. Sie wurden bei $T = 4,2 \text{ K}$ aufgenommen. Für die ODMR-Untersuchungen haben sie keine Bedeutung. Da sie jedoch zum Teil nicht bekannt sind und in der hochaufgelösten Form bisher nicht vorliegen, wurden sie mit aufgenommen. Die Sites A, A' und B sind auch in den Fluoreszenzspektren zu erkennen. Ihre Aufspaltung ist jedoch durchweg geringer. Für NC ist die Aufspaltung so gering, daß sie durch die Linienbreite in den zwei intensivsten Banden verdeckt wird.

Tabelle 14 gibt eine Zusammenfassung der spektralen Aufspaltung $\Delta \tilde{\nu}$ zwischen den Sites in Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren.

Tabelle 14: Site-Splitting in Phosphoreszenz und Fluoreszenz

Substanz	Site	Phosphoreszenz	Fluoreszenz
		$\Delta \tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$
BC/n-Nonan	A -B	161	110
	A'-B	145	85
NC/n-Dekan	A -B	63	14
DBC/n-Oktan	A -B	61	44

Die geringere Aufspaltung in den Fluoreszenzspektren ist verständlich, wenn man bedenkt, daß der erste angeregte Singulettzustand S_1 wie der Grundzustand 1A_1 Symmetrie besitzt. Die Verteilung der Elektronen ist damit in S_1 der im Grundzustand ähnlich, während sie im Triplettzustand

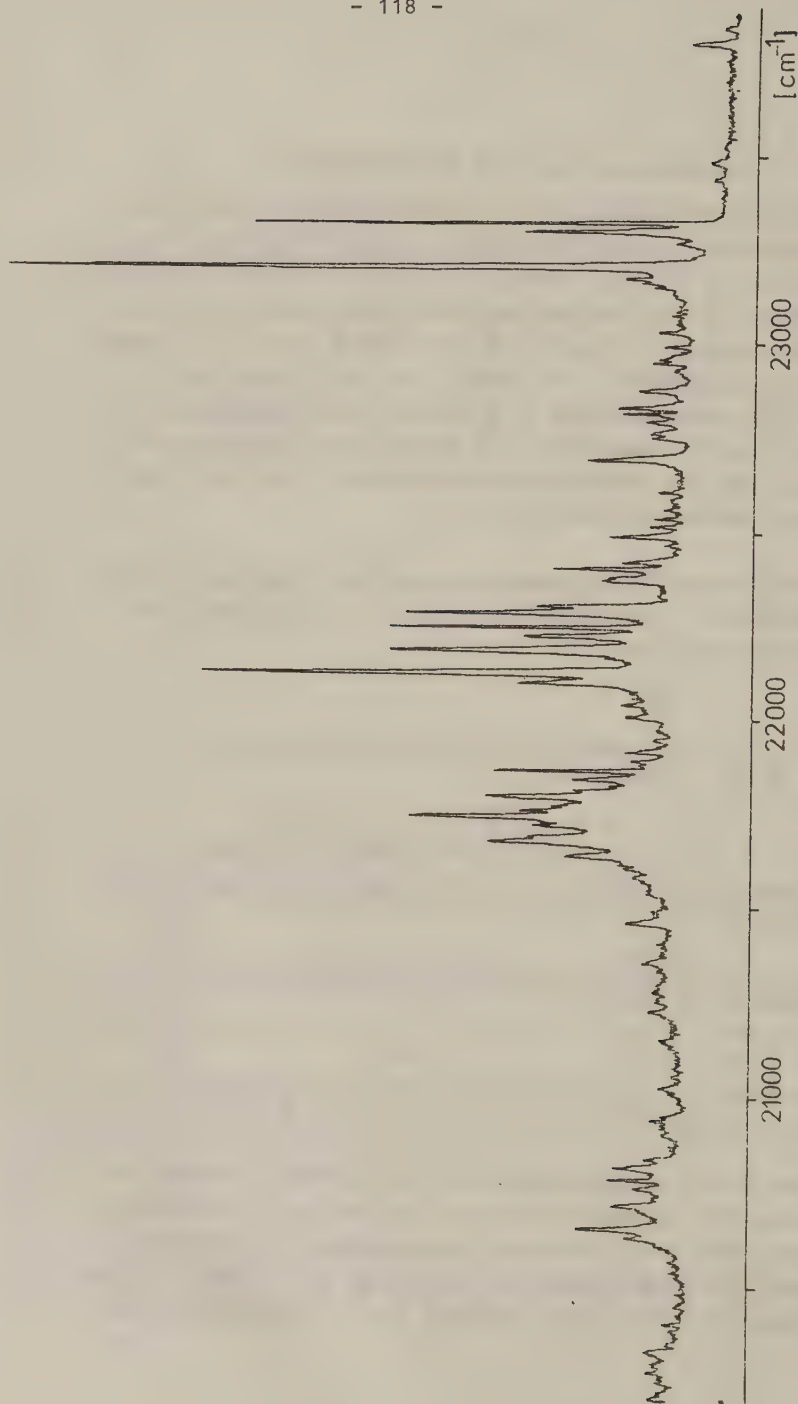


Abb. 25: Fluoreszenzspektrum von 1,2-Benzocorononen /
n-Nonan bei $T = 4,2 \text{ K}$

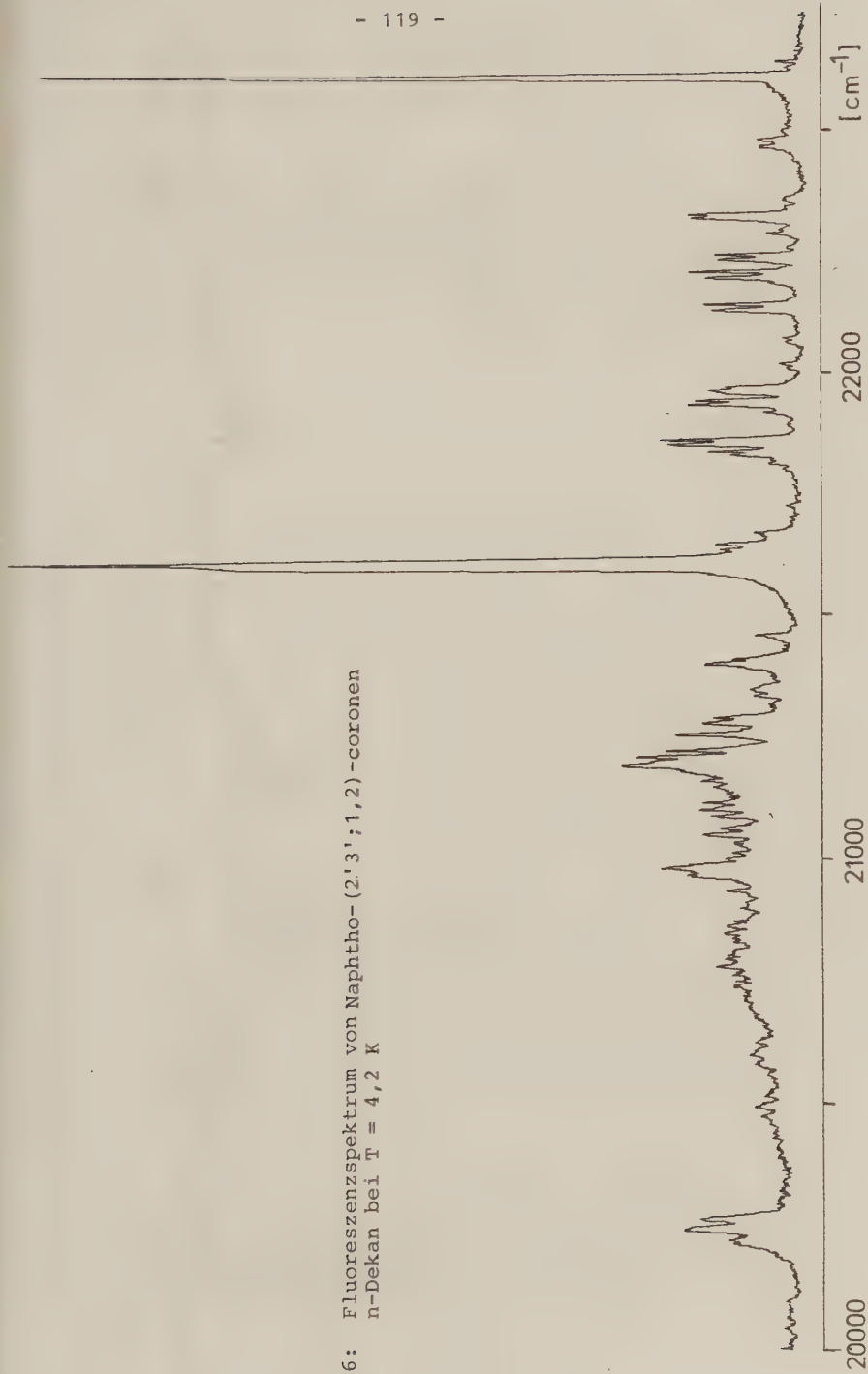


Abb. 26: Fluoreszenzspektrum von Naphtho-(2',3';1,2)-coronen
n-Dekan bei $T = 4,2 \text{ K}$

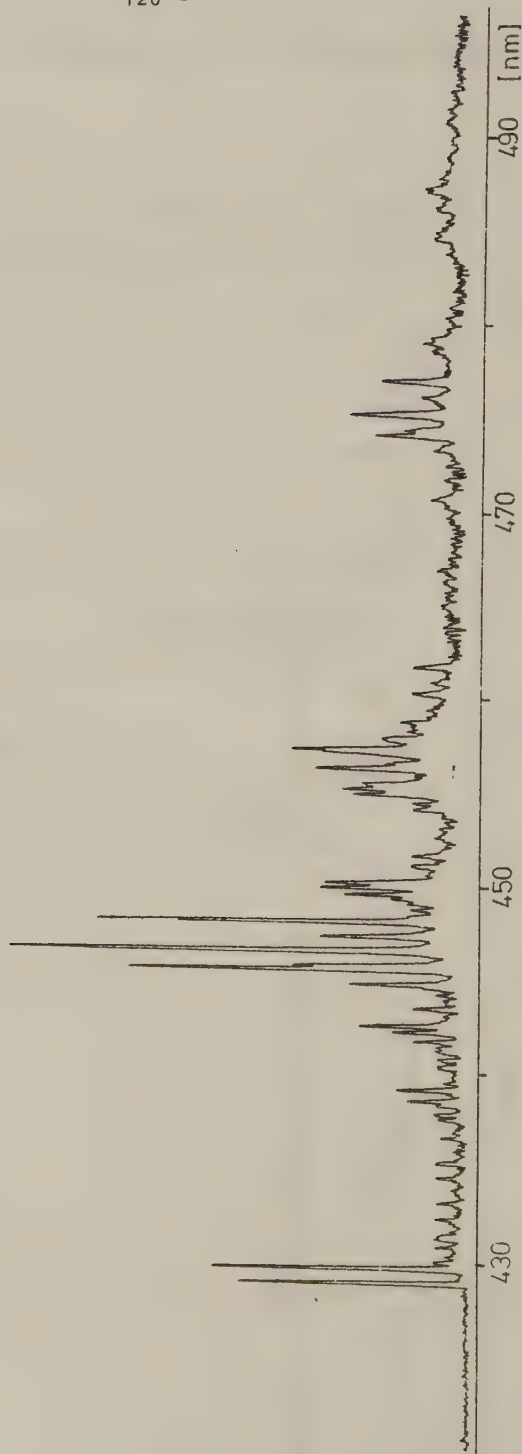


Abb. 27: Fluoreszenzspektrum von 1,2;5,6-Dibenzocorononen /
n-Oktan bei $T = 4,2 \text{ K}$

(3B_2 Symmetrie) verändert vorliegt. Dementsprechend ändern sich die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Matrix vom Grundzustand zu T_1 stärker als zu S_1 ^{114,123}. Das Ergebnis ist eine größere spektrale Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ im Phosphoreszenzspektrum.

6.2 Nullfeldaufspaltungsparameter D und E

6.2.1 Die Beträge /D/ und /E/

Die Nullfeldaufspaltung des niedersten Triplettzustandes T_1 wurde durch cw-ODMR-Experimente ermittelt. Einige der erhaltenen ODMR-Signale sind in den Abbildungen 28 bis 30 aufgeführt. Eine schematische Zusammenfassung gibt Abbildung 31. Daraus geht hervor, daß in jeder 0-0 Bande nur zwei Übergänge gefunden wurden. In einem solchen Fall kann die dritte Resonanzfrequenz als Summe oder Differenz der beiden gefundenen Übergänge auftreten, und die Zuordnung zu den Nullfeldaufspaltungen $/D/ + /E/$, $/D/ - /E/$ und $2/E/$ ist nicht eindeutig. Im Falle von BC und NC konnte die dritte Resonanz jedoch zweifelsfrei in den Phosphoreszenzbanden mit a_2/b_1 Symmetrie detektiert werden. Sie ergab sich als Differenz, wie dies in Abbildung 31 bereits dargestellt ist. Die Beträge der Nullfeldaufspaltungsparameter, die sich somit einfach berechnen ließen, sind in Abbildung 31 jeweils enthalten.

Für DBC war die dritte Resonanzfrequenz nicht detektierbar. Dies ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß für die beiden oberen Nullfeldniveaus in Abbildung 31 innerhalb der Fehlergrenze Gleichbesetzung gefunden wurde (siehe Tabelle 16, $N_Y = N_Z$).

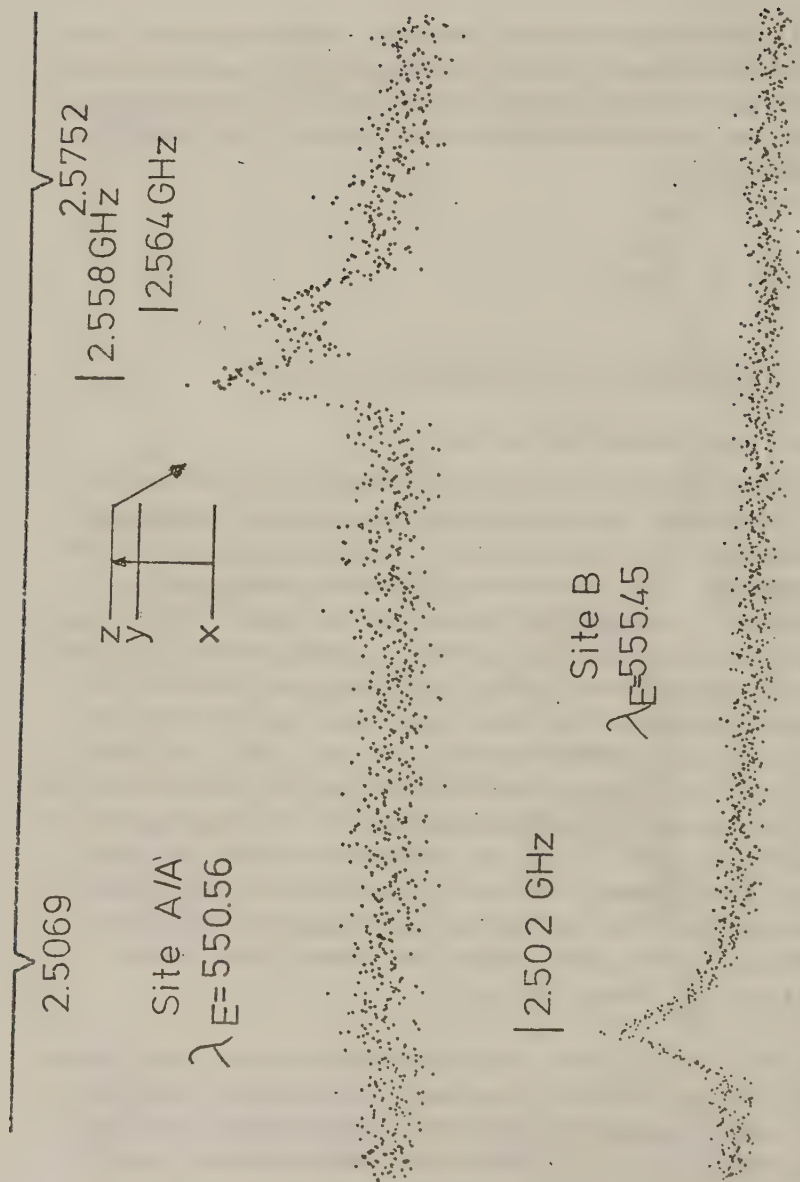


Abb. 28a: ODMR-Spektren von 1,2-Benzocorononen

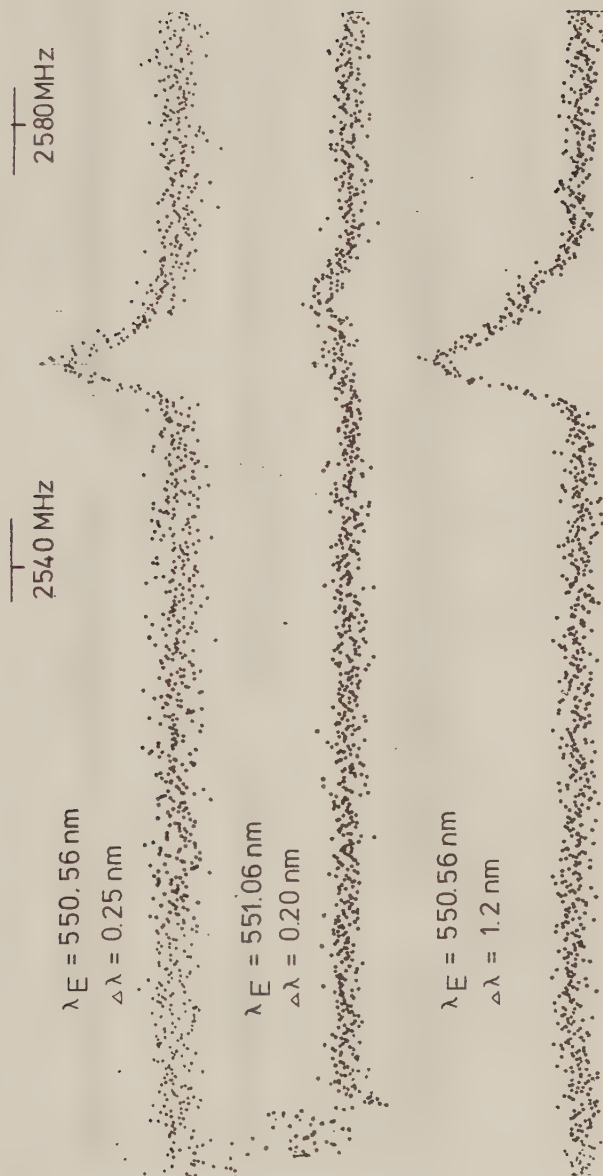


Abb. 28b: ODMR-Spektren von 1,2-Benzocorononen

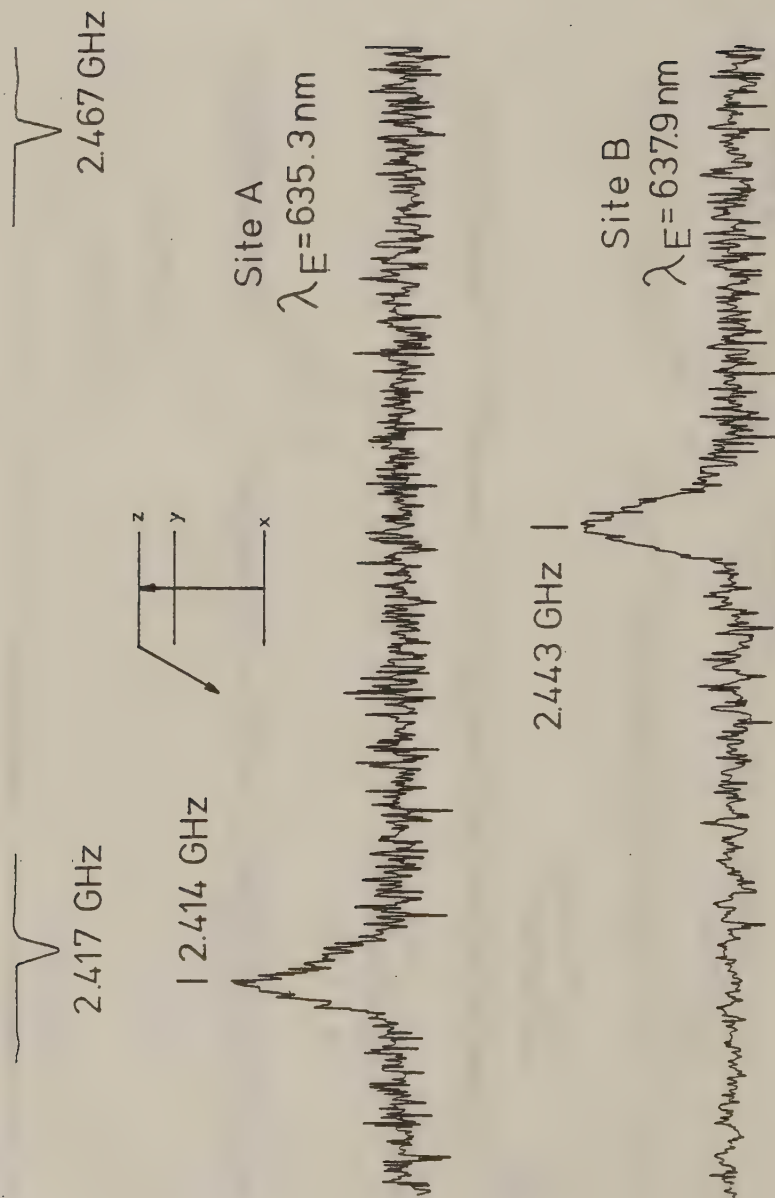


Abb. 29: ODMR-Spektren von Naphtho-(2', 3'; 1, 2)-coronen

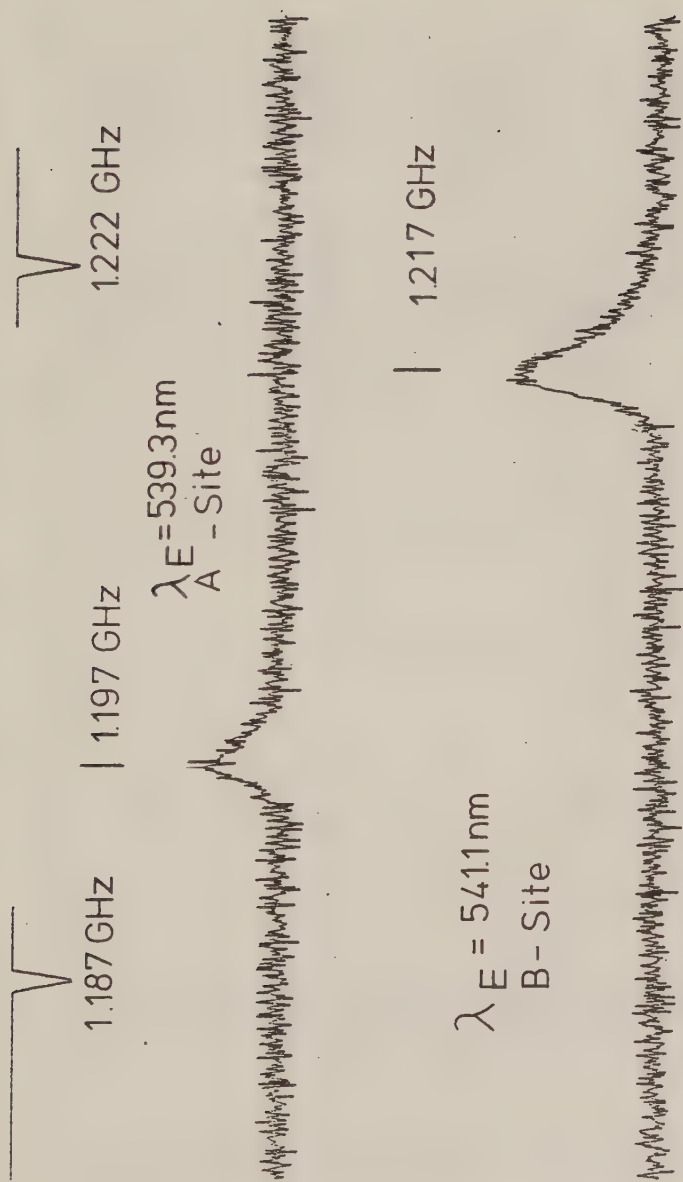
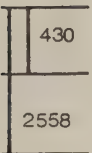
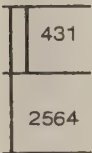
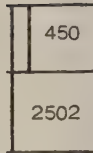
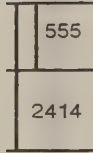
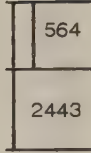
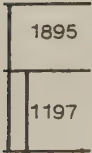
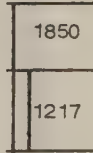


Abb. 30: ODMR-Spektren von 1,2;5,6-Dibenzocoronenen

site A/A'		site B		site A		site B	
							
$ E = 215$	$ E = 215.5$	$ E = 225$		$ E = 282$	$ E = 282$		
$ D = 2343$	$ D = 2348.5$	$ D = 2277$		$ D = 2137$	$ D = 2161$		

1,2-Benzocoronene / n-Nonane

Naphtho-(2',3'; 1,2)-coronene/
n-Decane

site A	site B
	
$ E = 349$	$ E = 316.5$
$ D = 1546$	$ D = 1533$

1,2;5,6-Dibenzocoronene / n-Octane

Abb. 31: ODMR Übergänge in MHz, detektiert in der 0-0 Bande

Da diese beiden Niveaus ungünstigerweise auch fast gleich schnell deaktivieren, wird durch MIDP-Experimente ebenfalls keine genügend ungleiche Besetzung geschaffen. Der Übergang läßt sich deshalb weder durch cw-ODMR-Experimente noch durch MIDP-Experimente auffinden.

Mit Hilfe der EEDOR-Technik¹²⁴ müßte jedoch eine Detektion möglich sein. Man sättigt dabei z.B. den detektierbaren Übergang zwischen den äußeren Niveaus durch konstante Mikrowelleneinstrahlung. Dadurch ändert sich die Besetzung (N_z) des obersten Niveaus. Mit einer zweiten Mikrowellenquelle strahlt man zusätzlich unter Variation der Frequenz ein. Eine Detektion ist nun möglich, da die Gleichbesetzung ($N_z = N_y$) durch die konstante Sättigungsfrequenz aufgehoben wurde. Leider stand kein zweiter Mikrowellensweepgenerator zur Verfügung, so daß dieses Experiment nicht durchgeführt werden konnte.

Man kann in diesem Fall aber auf qualitativ theoretischem Wege abschätzen, daß sich die dritte Resonanz als Differenz ergeben muß.

Die zu den Aufspaltungsparametern führende magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung ist mit $\frac{1}{r^3}$ stark vom gegenseitigen Abstand der beiden Triplettelektronen abhängig. Dadurch ändern sich die /D/- und /E/-Werte mit der Größe und der Gestalt des Moleküls. Bleibt die Symmetrie der Ortsfunktion von T_1 und damit die Symmetrie der Elektronenverteilung gleich, so nimmt die Wechselwirkung der beiden Triplettelektronen auf Grund ihres größeren mittleren Abstandes ab, wenn die Moleküle größer werden. Entsprechend verringert sich der /D/-Wert mit zunehmender Molekülgröße²⁷.

Alle drei Coronenverbindungen besitzen 3B_2 Ortssymmetrie. NO und DBC enthalten auch dieselbe Anzahl von Benzolkernen.

Bei DBC sind diese jedoch für einen möglichst großen mittleren Abstand in allen drei Polarisationssebenen der Elektronenspins günstiger angeordnet. So muß man erwarten, daß der $/D/-$ Wert (siehe Gleichung (32) in Kapitel 5.1) von BC über NC zu DBC hin abnimmt. Keinesfalls kann er aber bei DBC größer sein als bei BC. Dies wäre der Fall, wenn die dritte Resonanz die Summe der beiden detektierten Übergänge darstellen würde. Die Differenz hingegen gibt einen theoretisch möglichen Wert für $/D/$. Entsprechende Überlegungen lassen sich für $/E/$ anstellen, nur ist hier die Abweichung des Moleküls von der Axialsymmetrie (siehe Gleichung (33) für E in Kapitel 5.1) entscheidend. Man erhält dasselbe Resultat. Damit ergeben sich die in Abbildung 31 errechneten $/D/-$ und $/E/-$ Werte.

Für eine weitere Beschreibung der Eigenschaften der Nullfeldniveaus ist es notwendig, deren energetische Reihenfolge zu kennen, d.h. zu wissen, welches der drei Niveaus in Abbildung 31 das t_x bzw. t_y und t_z Niveau ist. Dies ist gleichbedeutend mit der Festlegung der Vorzeichen von $/D/$ und $/E/$. Aus den Resonanzfrequenzen allein kann diese Frage nicht beantwortet werden.

6.2.2 Die Vorzeichen von $/D/$ und $/E/$ bzw. die energetische Reihenfolge der Nullfeldniveaus

Die energetische Reihenfolge der Nullfeldniveaus t_u kann durch ODMR-Messungen relativ einfach ermittelt werden, wenn die Symmetrie von T_1 und die drei Nullfeldresonanzfrequenzen $/D+/E/$, $/D-/E/$ und $2/E/$ bekannt sind.

Aus bisherigen Berechnungen¹²⁵⁻¹²⁷ und ODMR-Experimenten an substituierten¹²⁸⁻¹³⁰ und reinen¹³¹⁻¹³⁵ aromatischen Kohlenwasserstoffen ist bekannt, daß bei $\pi\pi^*$ Triplett-

zuständen das out-of-plane Nullfeldniveau energetisch am tiefsten liegt.

Mit dem in Kapitel 5.1 eingeführten Achsensystem ist somit für die Coronenderivate das t_x -Niveau das energetisch tiefste Nullfeldniveau. Dies läßt sich durch das schon einmal verwendete Dipolmodell leicht einsehen, das auch den oben angeführten Berechnungen zu Grunde liegt. Die Wechselwirkung der beiden Triplettelektronen ist mit $\frac{1}{r^3}$ stark von ihrem gegenseitigen Abstand abhängig. Befindet sich das Molekül im out-of-plane Niveau von T_1 , so sind die beiden Triplettelektronen wegen $S_u | t_u \rangle = 0$ in der Molekülgerüstebene polarisiert. Für π Aromaten haben sie dort im Mittel einen größeren Abstand voneinander, als wenn sie in einer Ebene senkrecht zur Molekülgerüstebene polarisiert wären. Letzteres entspricht dem Zustand in den beiden in-plane Niveaus. Die geringere magnetische Dipol Wechselwirkung im out-of-plane Niveau senkt deshalb dieses Niveau energetisch ab.

Im Gegensatz zum out-of-plane Niveau wechselt die Folge der in-plane Niveaus für aromatische Moleküle häufig und muß deshalb jeweils bestimmt werden. Dies wurde für die drei Coronenderivate mit folgender Untersuchung durchgeführt.

Die 0-0 Bande des Phosphoreszenzspektrums kann nur durch den Mechanismus der direkten Spin-Bahnkopplung Strahlungsintensität erhalten. Da dieser Mechanismus nach Tabelle 7 in Kapitel 5.2.2 zu Einzentrenintegralen führt, ist die 0-0 Bande intensiv und läßt sich leicht als kurzwelligste Bande im Phosphoreszenzspektrum identifizieren. In ihr bestimmt man durch MIDP-Experimente die strahlenden Raten der verschiedenen Mikrowellenübergänge. Die größte strahlende Rate muß nach Tabelle 7 aus dem t_z -Nullfeldniveau resultieren. Dieses kann als in-plane Niveau das energetisch höchste

oder mittlere Triplettnullfeldniveau darstellen. Abbildung 32 zeigt die beiden Möglichkeiten.

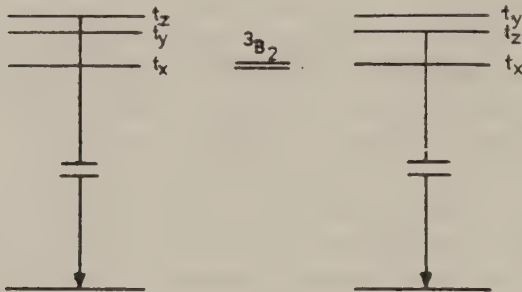


Abb. 32: Die Möglichkeiten für die in-plane Nullfeldniveaus

Man erkennt sofort, daß die Nullfeldniveaufolge $t_z > t_y > t_x$ vorliegen muß, wenn sich für die /D/+E/ Resonanzfrequenz die größte strahlende Rate ermitteln läßt. Wird diese hingegen für den /D-/E/ Übergang nachgewiesen, so liegt die Nullfeldniveaufolge $t_y > t_z > t_x$ vor.

Für alle drei Coronenderivate traf der erste Fall zu. Dementsprechend wurden die erhaltenen strahlenden Raten mit k_z^r , k_y^r und k_x^r bezeichnet. Sie sind in den Tabellen 16 und 11 bis 13 enthalten. Mit dem in Abbildung 16 zu Grunde gelegten Achsensystem ergeben sich für alle drei Coronenderivate die Vorzeichen der Nullfeldaufspaltungsparameter zu $D > 0$ und $E < 0$, wobei die Definitionen $D = -\frac{3}{2}x$ und $E = \frac{1}{2}(x-z)$ gelten. Tabelle 15 faßt die Parameter noch einmal zusammen.

Tabelle 15: Die Nullfeldaufspaltungsparameter der Coronenverbindungen

Moleküle	Site	D MHz	E MHz
1,2-Benzocoronen /	A	+2349	-215
n-Nonan	A'	+2348,5	-215,5
	B	+2277	-225
Naphtho-(2',3';1,2)-	A	+2136,5	-277,5
coronen / n-Dekan	B	+2161	-282
1,2;5,6-Dibenzo-	A	+1546	-349
coronen / n-Oktan	B	+1533,5	-316,5

Es erscheint notwendig, darauf hinzuweisen, daß die hier durchgeführte Bestimmung der Nullfeldniveaufolge 3B_2 Symmetrie für T_1 voraussetzt. Für einen 3A_1 -Zustand ändern sich die Tabellen 7 bis 10 und damit Abbildung 32. Wie man leicht zeigen kann, würde die 0-0 Bande dann aus t_y ihre Strahlungsintensität erhalten, und ein analoges Vorgehen führte ebenfalls zum Ziel. Bei bekannter Ortssymmetrie für T_1 ist es somit grundsätzlich möglich, die energetische Folge der Nullfeldniveaus von aromatischen Molekülen festzulegen.

Ist die Ortssymmetrie von T_1 zweifelhaft oder nicht bekannt, so sind ODMR-Experimente mit polarisierter Mikrowelleneinstrahlung¹³⁶⁻¹⁴⁰ notwendig. Sie setzen allerdings Einkristalle oder Photoselektion voraus und erfordern Horn-Antennen zur Erzeugung polarisierter Mikrowellen. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen ist es möglich, die Nullfeldniveaufolge einschließlich des out-of-plane Niveaus und die Ortssymmetrie von T_1 festzulegen. Da solche Experimente hier nicht erforderlich waren, soll nicht weiter darauf eingegangen werden.

6.3 Kinetische Raten

6.3.1 Ergebnis der Messungen

In Tabelle 16 sind die kinetischen Raten für die drei Coronenverbindungen zusammengestellt. Die Bezeichnungen sollen der Übersicht wegen kurz wiederholt werden. K_u steht für die ISC-Rate vom Singulett S_1 -Zustand in das Triplett-nullfeldniveau t_u von T_1 , k_u bezeichnet die Gesamtdeaktivierungsrate, k_u^r gibt die relativen strahlenden Raten in die 0-0 Bande an, und N_u steht für die Gleichgewichtspopulationen. Die relativen strahlenden Raten für die einzelnen Phosphoreszenzschwingungsbanden sind in die Tabellen 11 bis 13 in Kapitel 6.1.1.3 eingefügt.

Die kinetischen Raten wurden bei 1,3 K mit Hilfe von MIDP-Experimenten, Microwave fast passage-Experimenten und Mikrowellenexperimenten, die einer Blitzlichtanregung folgten, bestimmt. Die Ergebnisse der einzelnen Experimente konnten zur gegenseitigen Kontrolle verwandt werden. Für die Gesamtdeaktivierungsraten sind die jeweiligen Fehlerbreiten angegeben. Die ISC-Raten und die Gleichgewichtspopulationen wurden einerseits mit Hilfe der Gesamtdeaktivierungsraten aus fast passage-Experimenten berechnet, andererseits durch Mikrowellen flash-Experimente bestimmt. Ihre Übereinstimmung liegt durch den zusätzlichen Fehler der Gesamtdeaktivierungsraten in den schlechtesten Fällen bei ± 14 %. Die Fehlerbreite der relativen strahlenden Raten hängt von der Intensität der jeweiligen Phosphoreszenzbande ab. Betrug die Fehlerbreite mehr als ± 10 %, so wurden die Raten nicht mehr angegeben. In den Tabellen 12 und 13 für DBC und NC konnten für k_y^r verschiedentlich keine Werte ermittelt werden, weil die Strahlungsintensität aus diesem Niveau unter der beobachtbaren Grenze lag. Dies wurde durch einen Strich gekennzeichnet.

$k_u [s^{-1}]$ $k_u [s^{-1}]$ k'_u k'_u k_u k_u N_u N_u

1,1,2-benzocoronene/

n-nonane

 $k_x = 0.072 \pm 0.002$ $k'_x = 0.08$ $k_x = 0.22$ $N_x = 1.00$ $k_y = 0.292 \pm 0.015$ $k'_y = 0.08$ $k_y = 0.84$ $N_y = 0.94$ $k_z = 0.398 \pm 0.01$ $k'_z = 1.00$ $k_z = 1.00$ $N_z = 0.82$ $k_x = 0.072 [a]$

Naphtho- (2', 3'; 1, 2)-

-coronene/n-decane

 $k_x = 0.206 \pm 0.08$ $k'_x = 0.08$ $k_x = 0.17$ $N_x = 1.00$ $k_y = 1.35 \pm 0.15$ $k'_y = 0.03$ $k_y = 1.00$ $N_y = 0.90$ $k_z = 1.806 \pm 0.09$ $k'_z = 1.00$ $k_z = 1.00$ $N_z = 0.67$ $k_x = 0.34 [a]$

1,2; 5,6-dibenzo-

coronene/n-octane

 $k_x = 0.056 \pm 0.002$ $k'_x = 0.05$ $k_x = 0.17$ $N_x = 1.00$ $k_y = 0.258 \pm 0.008$ $k'_y = 0.15$ $k_y = 0.66$ $N_y = 0.85$ $k_z = 0.389 \pm 0.014$ $k'_z = 1.00$ $k_z = 1.00$ $N_z = 0.83$ $k_x = 0.106 [a]$

[a]: obtained at 4.2 K

Tab. 16: The kinetic rate constants of the coronene compounds obtained at 1.3 K

6.3.1.1 Die Spin-Gitterrelaxation (SLR)

Die SLR konnte bei 1,3 K für die drei Coronenverbindungen vernachlässigt werden. Dies zeigt die Temperaturabhängigkeit der langsamsten Desaktivierungsrate k_x , die für BC als Beispiel in Abbildung 33 dargestellt ist. k_x als niedrigste Rate reagiert am empfindlichsten auf SLR. Aus Abbildung 33 geht hervor, daß für $T < 1,4$ K k_x praktisch konstant ist und damit die stark temperaturabhängige SLR gegenüber den Desaktivierungsraten vernachlässigbar klein geworden ist. Tabelle 16 enthält deshalb die sogenannten "wahren" Raten der isolierten Nullfeldniveaus. Mit zunehmender Temperatur steigt k_x jedoch für BC besonders in Site A stark an. Die Isolation der Triplett nullfeldniveaus wird durch SLR zunehmend aufgehoben und t_x desaktiviert immer mehr über die kurzlebigen t_y und t_z Niveaus. Bei 4,2 K ist in Site A von BC durch SLR bereits Boltzmann-Verteilung eingetreten. Es war deshalb nicht mehr möglich, ein MIDP-Signal zu detektieren. In Site B hingegen konnte wegen der wesentlich geringeren Temperaturabhängigkeit der SLR auch bei 4,2 K noch ein Wert für k_x über MIDP-Experimente gemessen werden. Prinzipiell dieselben Ergebnisse erhält man für Site A und B von DBC. Bei NC sind die Verhältnisse lediglich zwischen Site A und Site B vertauscht. Die Werte für k_x bei 4,2 K sind in die Tabelle 16 unter Anmerkung [a] aufgenommen.

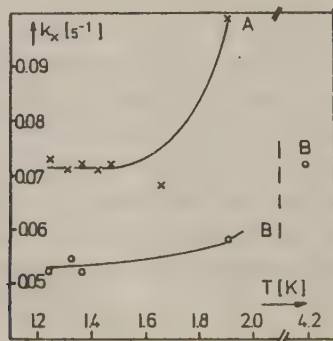


Abb. 33: Die Desaktivierungsrate k_x als Funktion der Temperatur

Die hier geschilderte unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der SLR wird im Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen Molekül und Matrix in Kapitel 6.4 diskutiert.

6.3.1.2 Relative strahlende Raten und Symmetrie der Phosphoreszenzschwingungsbanden

Liegt die energetische Folge der Nullfeldniveaus fest, so läßt sich durch die Bestimmung^{141,142} der relativen strahlenden Raten und unter Berücksichtigung der Tabellen 11 bis 13 die Symmetrie der Schwingungsbanden festlegen. Dies wird am einfachsten deutlich, wenn man die Ergebnisse aus der Diskussion der Tabellen 7 bis 10 in Kapitel 5.2.2 in ein Termdiagramm überträgt. Ein solches ist in Abbildung 34 dargestellt.

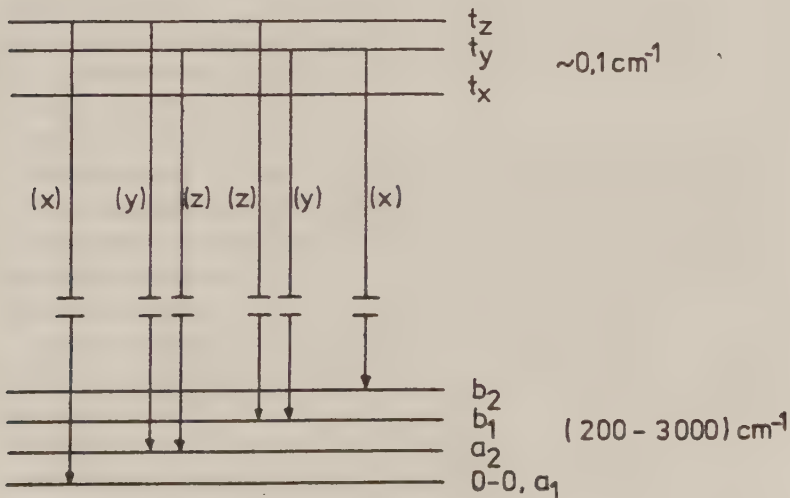


Abb. 34: Termdiagramm für die strahlende Desaktivierung von 3B_2

Danach ist eine Phosphoreszenzbande, der eine a_1 Schwingung zu Grunde liegt, durch die strahlenden Ratenverhältnisse $k_z^r \rangle k_y^r, k_x^r$ charakterisiert. (Theoretisch müßten k_y^r und k_x^r gleich Null sein. Leichte Störungen des Moleküls durch die Umgebung lockern jedoch die Ausschließlichkeit der Auswahlregeln.) Entsprechende Ratenverhältnisse lassen sich aus Abbildung 34 für a_2 , b_1 und b_2 Schwingungen ablesen. Durch MIDP-Experimente können solche Verhältnisse in den einzelnen Schwingungsbanden ermittelt werden. Ein Vergleich von Experiment und Theorie ergibt dann die Symmetrie der Schwingungen.

Wie man aus Abbildung 34 erkennt, sind jedoch a_2 und b_1 Schwingungen durch MIDP-Experimente allein nicht voneinander zu unterscheiden. Für beide gilt: $k_z^r, k_y^r \rangle k_x^r$. Hier sind zusätzliche Polarisationsexperimente notwendig. Gelingt es, durch Photo Selektion das MIDP-Signal nur mit y-polarisiertem Licht in einer a_2/b_1 Schwingungsbande zu detektieren, dann weist das Verhältnis $k_z^r \rangle k_y^r, k_x^r$ auf eine a_2 Schwingung hin, während den Ratenverhältnissen $k_y^r \rangle k_z^r, k_x^r$ eine b_1 Schwingung zu Grunde liegen muß.

Für die Normalschwingungen v_7 von BC und v_{11} bzw. v_{12} von NC (Tabellen 11 und 12) wurde eine solche Kombination von Photo Selektion und MIDP-Experiment versucht. Leider war der Depolarisationseffekt zu groß, der durch die Matrix, die gekrümmten Kryostatenfenster und die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes bei Anregung in S_2 hervorgerufen wurde. So konnte eine weitere Unterscheidung der Symmetrie zwischen a_2 und b_1 für die angeführten Schwingungen nicht getroffen werden.

Die durch das oben geschilderte Verfahren ermittelten Symmetrien für die Phosphoreszenzbanden der Moleküle sind in den Tabellen 11 bis 13 zusammengefaßt. Damit wurde für eine

Reihe von Normalschwingungen der untersuchten Moleküle neben der Frequenz auch die Symmetrie dieser Schwingungen ermittelt.

Mit Hilfe der Symmetrie der Schwingungen, die im Phosphoreszenzspektrum auftreten, und der Intensitätsverteilung können weitere Aussagen über das Molekül im Triplettzustand gemacht werden.

In den Phosphoreszenzspektren fällt auf, daß praktisch die gesamte Phosphoreszenzintensität durch die 0-0 Bande und a_1 Schwingungen getragen wird. Daraus ist zu schließen, daß das Molekül seine geometrische Symmetrie beim Übergang vom Triplettzustand T_1 in den Grundzustand nicht ändert¹⁴³. Das Überlappungsintegral zwischen dem Schwingungsgrundzustand von T_1 und allen nicht totalsymmetrischen Schwingungen des Grundzustandes bleibt praktisch null.

Die Bevorzugung von a_1 -Schwingungen wird auch durch ein gemeinsames Charakteristikum der Phosphoreszenzspektren deutlich: Sie zeigen alle ein breites Gebiet (zwischen 650 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} von der 0-0 Bande aus) in der Mitte des Spektrums, in dem praktisch keine Phosphoreszenzintensität auftritt. Für die untersuchten Moleküle fehlen bisher IR-Spektren zur Klärung des oben erwähnten Charakteristikums, so daß auf experimentelle Ergebnisse zurückgegriffen werden muß, die für Aromaten allgemeine Gültigkeit haben.

Aus der IR-Spektroskopie¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ ist bekannt, daß bei Aromaten zwischen 650 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} out-of-plane Kipp-schwingungen der C-H Gruppen erscheinen. Sie sind im IR-Spektrum sehr intensiv. Die Frequenz dieser Schwingungen¹⁴⁵ ist lediglich durch die Kopplung zwischen benachbarten C-H Gruppen bestimmt, und ihr Bereich ändert sich nicht

durch die Zahl der Benzolkerne und deren Annelierung. Solche out-of-plane Schwingungen haben in der C_{2v} Gruppe a_2 oder b_1 Symmetrie. Das intensitätslose Gebiet in der Mitte des Spektrums in der oben angegebenen Breite unterstreicht damit die Bevorzugung der a_1 -Schwingungen.

Die Klassifizierung der im Phosphoreszenzspektrum auftretenden Normalschwingungen über die Symmetrie hinaus kann nicht Aufgabe einer ODMR-Untersuchung der Coronenverbindungen sein. Dazu müssen Raman- und IR-Untersuchungen beitragen, die es bisher für die drei Moleküle nicht gibt. Einige allgemeine Gesichtspunkte sollen aber kurz erörtert werden. Sie sind aus detaillierten Untersuchungen der Schwingungsstruktur von Naphthalin^{147,148}, Anthracen¹⁴⁹, Tetracen¹⁵⁰, Phenanthren¹⁵¹ und Coronen¹⁵² bekannt.

In all diesen Verbindungen tritt eine vergleichbare C-C-Streckschwingung bei 1380 cm^{-1} , 1416 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1346 cm^{-1} und 1363 cm^{-1} auf, die a_1 Charakter besitzt und im Ramanspektrum als intensivste Linie erscheint. Sie ist für aromatische Kohlenwasserstoffe typisch und erscheint für BC, DBC und NC bei 1359 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} und 1340 cm^{-1} .

C-H Streckschwingungen treten im Phosphoreszenzspektrum nicht auf. Sie liegen über ca. 2.900 cm^{-1} . Die restlichen a_1 -Schwingungen werden durch C-C Streckschwingungen und C-H Spreizschwingungen sowie Kombinationen daraus gebildet.

Die einzelnen Schwingungsformen der $3n - 6$ Normalschwingungen und die Zuordnung der hier auftretenden Frequenzen soll aber, wie bereits erwähnt, nicht durchgeführt werden, da dies zu weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausführt.

6.3.1.3 Strahlungslose Population und Depopulation der Nullfeldniveaus von T_1

Die folgenden Abschnitte behandeln die Ergebnisse in Tabelle 16 für die strahlungslosen Prozesse der drei Coronenderivate. Diese Prozesse werden durch die ISC-Raten K_u direkt repräsentiert, durch die Gesamtdesaktivierungsraten k_u jedoch nur indirekt. Deshalb sind folgende Überlegungen notwendig. Die Gesamtdesaktivierungsraten k_u setzen sich aus den strahlenden Raten k_u^r und den strahlungslosen Raten k_u^n zusammen:

$$k_u = k_u^r + k_u^n$$

k_u wird durch die ODMR-Experimente absolut bestimmt, während k_u^r nur als relativer Wert für die drei Niveaus festgelegt wird. Für die hier geführte Diskussion ist jedoch der nicht meßbare Wert k_u^n entscheidend. Dieser wird häufig¹⁹ dem Wert k_u gleichgesetzt, wenn es sich um Moleküle mit kurzer Lebensdauer und geringer Phosphoreszenzintensität handelt. Daß dies in einer Diskussion, die die größenordnungsmäßigen Unterschiede zwischen den in-plane und out-of-plane Desaktivierungsraten (Tabelle 16) behandelt, mit guter Näherung auch für die untersuchten Moleküle erlaubt ist, zeigt folgende Überlegung.

In Kapitel 6.3.1.2 ergab sich für die drei Coronenverbindungen, daß praktisch die gesamte Strahlungsaktivität aus dem t_z -Niveau resultiert. Typische strahlende Desaktivierungsraten für aromatische Kohlenwasserstoffe liegen nach einer umfangreichen Untersuchung von Siebrand¹⁵³ bei $0,033 \text{ s}^{-1}$. Im Falle von BC ergaben Messungen der Quantenausbeute¹⁵⁴ für die temperaturunabhängige strahlende Desaktivierungsrate

$$k^r = \frac{1}{3} \sum_u k_u^r = 0,025 \text{ s}^{-1}.$$

Danach folgt mit den Werten der Tabelle 16, daß k_z^r im höchsten Fall 10 % von k_z beträgt. Das bedeutet, daß k_z^r vernachlässigt werden kann bei dem erwähnten Vergleich von in-plane zu out-of-plane Desaktivierungsrate und $k_z \approx k_z^n$ gilt. k_y hat fast dieselbe Größe wie k_z , k_y^r ist dagegen sehr klein im Vergleich zu k_z^r , so daß entsprechend gilt: $k_y \approx k_y^n$. k_x^n kann nicht größer sein als k_x , welches nach Tabelle 16 je nach Molekül 5 - 13 mal kleiner ist als k_z oder k_y .

So findet man für das experimentell bestimmte Verhältnis der strahlungslosen Desaktivierungsrate zwischen in-plane Niveau und out-of-plane Niveau:

$$(k_z^n + k_y^n) = (10 \text{ bis } 23) k_x^n$$

Dies steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den theoretischen Abschätzungen, die in Kapitel 5.2.1 erörtert wurden. Auch für die experimentell bestimmten ISC-Raten K_u wird eine ähnliche Relation gefunden:

$$(K_z^n + K_y^n) = (8 \text{ bis } 12) K_x^n.$$

Leider wurden die K_u 's für Naphthalin nicht explizit berechnet. Ferner geht aus Tabelle 16 hervor, daß die beiden in-plane Niveaus t_z und t_y sehr ähnliche Populations- und strahlungslose Desaktivierungsrate haben. Insbesondere wenn man berücksichtigt, daß in der k_z -Rate jeweils zwischen 5 % - 10 % strahlender Anteil steckt. Dieser muß bei einem Vergleich zwischen den in-plane Rate abgezogen werden, da er dabei einen größeren relativen Fehler verursacht. Auch hier bestätigt sich das in Kapitel 5.2 geschilderte theoretische Modell recht gut.

Daraus kann geschlossen werden, daß dieses Modell und die daraus abgeleiteten Abschätzungen auch für aromatische

Kohlenwasserstoffe gelten, in denen bis zu neun Benzolkerne anneliert sind. Bei der Annelierung zu solch großen Systemen, insbesondere wenn dies zu perikondensierten Systemen führt, wächst die Zahl der Dreizentrenintegrale gegenüber der Zahl der Einzentrenintegrale deutlich schneller an, so daß die out-of-plane Raten der strahlungslosen Prozesse durch direkte Spin-Bahnkopplung zunehmen könnten. Es bestätigen sich jedoch die Ergebnisse der Rechnungen am Naphthalin, daß die Dreizentrenintegrale vernachlässigbar klein sind, und die direkte Spin-Bahnkopplung deshalb zu keinem meßbaren Effekt führt. Die Prinzipien, die aus einer Theorie an kleinen aromatischen Kohlenwasserstoffsystemen entwickelt wurden, haben danach auch für hochkondensierte Systeme mit bis zu neun Benzolkernen Geltung.

In Kapitel 5.2.1 wurde in der Diskussion über die Ergebnisse der gruppentheoretischen Tabellen 2 bis 6 unter Punkt 7) erwähnt, daß tiefliegende 3A_2 und 1B_1 Zustände dazu führen müßten, daß die strahlungslosen Raten von t_z gegenüber denjenigen von t_y überwiegen sollten. Für 3B_1 und 1A_2 Zustände, als niederste $\sigma\pi^*$ Zustände, müßten sich die Verhältnisse dagegen gerade umkehren.

Da $\sigma\pi^*$ Zustände experimentell nicht zugänglich sind, wurde versucht, aus zur Verfügung gestellten Ergebnissen¹⁰⁴ einer extended Hückelrechnung die Auswirkungen dieser Zustände auf die beiden in-plane Niveaus abzuschätzen. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Ergebnisse einer extended Hückelrechnung hier nur als äußerst grober Behelf^{19,155} angesehen werden müssen, und höchstens eine Tendenz der Raten durch die energetische Reihenfolge der $\sigma\pi^*$ Zustände bestätigt werden kann.

Da die extended Hückelrechnung¹⁵⁶ keine Elektron-Elektron Wechselwirkung und keine Konfigurationswechselwirkung einschließt, sind die absoluten Werte für die $\sigma\pi^*$ Zustände wertlos. Für die drei Coronenderivate hat die Rechnung die in Abbildung 35 schematisch dargestellte Folge der vier niedersten $\sigma\pi^*$ Niveaus ergeben.

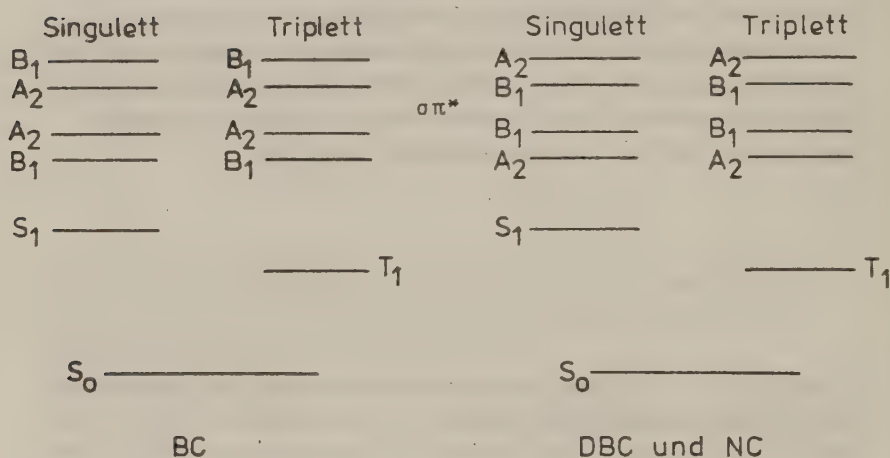


Abb. 35: Termdiagramm der $\sigma\pi^*$ Zustände nach einer extended Hückelrechnung.

Danach ist leicht einzusehen, daß die Zumischung von A₂ und B₁ Zuständen für beide in-plane Niveaus bei Berücksichtigung der vier niedersten $\sigma\pi^*$ Zustände zu gleich großen Raten führt. Für die ISC-Raten von BC und NC wird dies innerhalb der Fehlerbreite experimentell beobachtet. Bei den in-plane Desaktivierungsraten überwiegt nach Abzug der ca. 5 % - 10 % großen strahlenden Rate die k₂ Rate um den Faktor (1,1-1,3)

gegenüber der k_y -Rate. Für die ISC-Raten bei DBC überwiegt die K_z Rate um das 1,5-fache. Wie zu erwarten ist, können die groben Ergebnisse einer extended Hückelrechnung die feineren Unterschiede zwischen den strahlungslosen Prozessen der in-plane Niveaus nur bedingt wiedergeben. Es treten andererseits aber auch keine gravierenden Unstimmigkeiten auf, so daß Theorie und Experiment, soweit möglich, im Einklang stehen.

6.4 Die Planarität der Moleküle in den verschiedenen Sites

Vergleicht man die Desaktivierungsraten eines Moleküls in Site A und Site B, so geht aus der Tabelle 16 in Kapitel 6.3.1 folgendes hervor:

Für jedes der untersuchten Moleküle ändert sich die out-of-plane Desaktivierungsrate k_x von Site A zu Site B relativ stark, während die in-plane Desaktivierungsraten k_y und k_z in beiden Sites ähnlich sind. Für BC und DBC beträgt das Verhältnis der Desaktivierungsraten k_x/k_z und k_x/k_y in Site B ungefähr die Hälfte der entsprechenden Verhältnisse in Site A. Für NC ist die Relation nicht ganz so ausgeprägt, man beobachtet aber dieselbe Tendenz, wobei Site A und Site B vertauscht sind. Für NC ist somit k_x/k_z und k_x/k_y in Site B größer als in Site A.

In Kapitel 5.2.1 wurde gezeigt, daß der Unterschied zwischen in-plane und out-of-plane Raten auf das Symmetrieelement zurückgeht, das die Molekülebene bildet. Die unterschiedlichen Verhältnisse (out-of-plane)/(in-plane) in Site A und Site B deuten deshalb darauf hin, daß eine unterschiedliche Störung der Planarität des Moleküls in den beiden Sites vorliegt.

So besitzen BC und DBC in Site B eine höhere Planarität, während umgekehrt NC in Site A eher die Molekülebene als ideales Symmetrieelement beibehält.

Bereits in Kapitel 6.3.1.1 ist erwähnt worden, daß die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitterrelaxation in den einzelnen Sites eines jeden Moleküls sehr verschieden ist. Vergleicht man die Ergebnisse in Kapitel 6.3.1.1 mit der oben geführten Erörterung, so stellt sich heraus, daß gerade diese Moleküle von einer stärkeren Temperaturabhängig-

keit der Spin-Gitterrelaxation betroffen sind, deren Planarität gestört ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Vorstellungen über die Spin-Gitterrelaxation⁴¹, wodurch sich die beiden Befunde gegenseitig stützen.

Für kleine aromatische Kohlenwasserstoffe¹⁶⁻²⁴, die als planar betrachtet werden können, sind die Unterschiede zwischen in- und out-of-plane Raten im allgemeinen nicht größer als für die Coronenverbindungen in der Site, in der sie eine bessere Planarität aufweisen. Daraus kann geschlossen werden, daß die Moleküle in einer Site innerhalb der Beobachtungsmöglichkeit planar sind.

Die Störung der Molekülebene in der anderen Site scheint aber relativ klein zu sein. Darauf weist die Tatsache hin, daß die Auswahlregeln nur teilweise, nicht vollständig aufgehoben sind. Über die Größe der Störung kann hier allerdings nichts angegeben werden. Dazu sind ENDOR-Hochfeldmessungen notwendig.

Bezeichnet man ferner die Intensität der Phosphoreszenzbanden, die aus Sites mit planar gestörten Molekülen herühren, mit J_{np} und die Intensität der Banden aus Sites mit planaren Molekülen mit J_p , so ergibt sich folgender weiterer Zusammenhang: Bei raschem Abkühlen der Proben erhält man die Intensitätsverhältnisse, wie sie in den Phosphoreszenzspektren der Abbildungen 19 bis 21 zu sehen sind. Bei langsamem Abkühlen (12 h von Raumtemperatur bis 77 K) nimmt das Intensitätsverhältnis J_{np}/J_p etwa um den Faktor 4 ab. Dasselbe gilt für die Intensitätsverhältnisse der Sites im Fluoreszenzspektrum. Folgt man der in anderen Arbeiten gemachten Annahme¹¹⁶, daß sich das Übergangsdipolmoment von Site zu Site nur unwesentlich ändert, so spiegeln die Intensitätsverhältnisse J_{np}/J_p die Besetzungsverhältnisse in den Sites wider. Danach scheint bei lang-

samem Abkühlen für alle drei Coronenverbindungen die Site, in der das Molekül planar vorliegt, bevorzugt besetzt zu werden.

Die erhaltene Planarität des Moleküls in der einen Site, die gestörte Planarität in der anderen Site und die sich mit derselben Systematik ändernde Spin-Gitterrelaxation und Intensitätsrelation J_{np}/J_p respektive Besetzungsrelation müssen in Bezug gebracht werden zur Lage des Moleküls in den n-Alkan Matrizen.

Das Auftreten verschiedener Sites (Multipletts) in Shpolskii-Matrizen und n-Alkan Einkristallen ist vielfach^{109-123, 157-161} untersucht worden, ohne daß das Problem endgültig geklärt werden konnte. Als sicher gilt jedoch, daß die Ebene des aromatischen Moleküls parallel zur Ebene der Zick-Zack-Ketten der n-Alkan Moleküle liegt. Je nach Größe des Gastmoleküls werden beim Einbau eine oder mehrere nebeneinander liegende Alkanketten ersetzt^{116,161}, wie dies in Abbildung 36 dargestellt ist.

Nach M. Lamotte et al.^{122,123,161} werden die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel zu den Alkanketten eingebaut. Die einzelnen Sites entstehen durch leichte Abweichungen von diesem parallelen Einbau.

Nach C. Pfister¹¹⁶ werden die Moleküle mit ihrer Längsachse parallel und senkrecht zu den Alkanketten eingebaut. Für die Besetzungsverhältnisse von parallelem zu senkrechtem Einbau sind die jeweiligen Wechselwirkungen zwischen Molekül und Lösungsmittel entscheidend. Dadurch entstehen zwei Hauptsites.

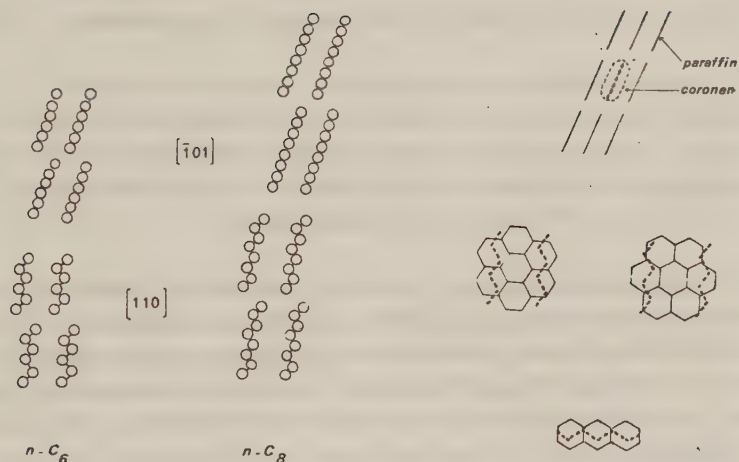


Abb. 36: Aromatische Moleküle in n-Alkane eingelagert¹¹⁶

Aus den experimentellen Ergebnissen in Verbindung mit den geschilderten Vorstellungen über die Einlagerungsmöglichkeiten scheint bezüglich der Lage der untersuchten Moleküle in der jeweiligen Matrix folgendes zu gelten:

- 1) Die planaren Moleküle (Site B für BC und DBC, Site A für NC) liegen mit ihrer Längsachse parallel zu den C-Ketten, so daß eine möglichst geringe sterische Behinderung mit den benachbarten n-Alkanen eintritt. Die Moleküle ersetzen jeweils zwei n-Alkanmoleküle und bilden eine "substitutional" Site.

- 2) Die in ihrer Planarität gestörten Moleküle weichen mit ihrer Längsachse mehr oder weniger stark vom parallelen Einbau ab. Ein Einbau senkrecht zu den C-Ketten erscheint möglich, müßte aber erst durch Polarisationsmessungen nachgewiesen werden. Bei einer Abweichung der Moleküllängsachse von der C-Kettenrichtung tritt in jedem Fall eine sterische Behinderung auf, die zu einer Aufhebung der Planarität führen kann.
- 3) Die sterisch behinderten Moleküle stehen in engem Kontakt mit der n-Alkan Matrix. Die Phononenkopplung dieser Moleküle mit der Matrix ist deshalb wesentlich effektiver und führt zu einer stärkeren Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitterrelaxation.
- 4) Bei langsamer Abkühlung steht den Molekülen genügend Zeit zur Verfügung, auf die energetisch sicherlich günstigeren Plätze zu gelangen, die ihnen einen Einbau ohne Aufhebung ihrer Planarität gestatten. Dadurch sinkt bei langsamer Abkühlung die Phosphoreszenzintensität in den jeweils nicht planaren Sites.

Bei schneller Abkühlung besteht jedoch längst nicht in dem Maße die Möglichkeit, auf die günstigeren Plätze auszuweichen. Die Phosphoreszenzintensität ist in beiden Sites vergleichbar groß.

Eine endgültige Aussage aus den hier gewonnenen Ergebnissen bezüglich der Lage der Moleküle in der Matrix kann nicht gemacht werden. Dies geht über den Rahmen der Untersuchung hinaus. Polarisationsexperimente an Molekülen in n-Alkaneinkristallen könnten eventuell zu einer Klärung führen. Die oben erwähnten Punkte in Verbindung mit den bisher vorhandenen Vorstellungen erscheinen aber plausibel.

7. Untersuchungen der d^6 Metallocene

In diesem Kapitel sollen kurz die Ergebnisse der Untersuchungen an den d^6 Metallocenen Ferrocen, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und Ruthenocen, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, festgehalten werden. Eine ausführliche Schilderung der theoretischen Zusammenhänge ist im Rahmen dieses Kapitels nicht möglich. Sie findet sich in dem Review-Artikel von K.D. Warren¹⁶² über Sandwichkomplexe und in der Dissertation von R. Krieger¹⁶³.

Die d^6 Metallocene haben in ihrem elektronischen Anregungsschema eine gewisse Ähnlichkeit mit reinen organischen Molekülen. Ihr Grundzustand ist diamagnetisch und entspricht deshalb einem Singulettzustand. Als angeregte Zustände treten Singulett- und Triplettzustände auf.

Der niederste Triplettzustand 3E_1 (D_5 Symmetriegruppe) weist außer der dreifachen Spinentartung auch eine zweifache Bahnentartung auf. Die somit sechsfache Entartung des Triplettzustandes wird - im Gegensatz zu reinen organischen Molekülen - durch die Spin-Bahnkopplung (auf Grund des Schweratomeffekts), die Symmetrie des Ligandenfeldes (Komplexcharakter der Verbindungen) und die Jahn-Teller-Verzerrung aufgehoben. Die für die Nullfeldaufspaltung des Triplettzustandes organischer Moleküle wichtige magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen spielt für die Metallocene nur eine untergeordnete Rolle. Dieser Zusammenhang führt offenbar zu einer wesentlich größeren Nullfeldaufspaltung des T_1 der Metallocene gegenüber organischen Molekülen. Hierin liegt einer der entscheidenden Gründe, die eine ODMR-Detektion des Triplettzustandes der Metallocene im Nullfeld verhindern. Im einzelnen ergaben die Untersuchungen folgendes Bild:

a) Ferrocen:

Für die Detektion des Triplettzustandes durch die ODMR ist die Phosphoreszenz eine grundsätzliche Voraussetzung. Da

die Phosphoreszenz von Ferrocen¹⁶⁴ bei Beginn dieser Arbeit umstritten war, galt es zuerst, ihre Existenz und spektrale Lage eindeutig festzustellen. Nach den Berechnungen mehrerer Autoren^{10,11,165} wurde sie zwischen $18\,000\text{ cm}^{-1}$ und $19\,000\text{ cm}^{-1}$ erwartet.

Durch intensive Untersuchungen mit der hier erstellten optischen Lumineszenzapparatur zwischen $25\,000\text{ cm}^{-1}$ und $12\,000\text{ cm}^{-1}$ an reinem und in PMMA gelöstem ($10^{-1} - 10^{-3}$ molar) Ferrocen konnte jedoch keine Lumineszenz detektiert werden.

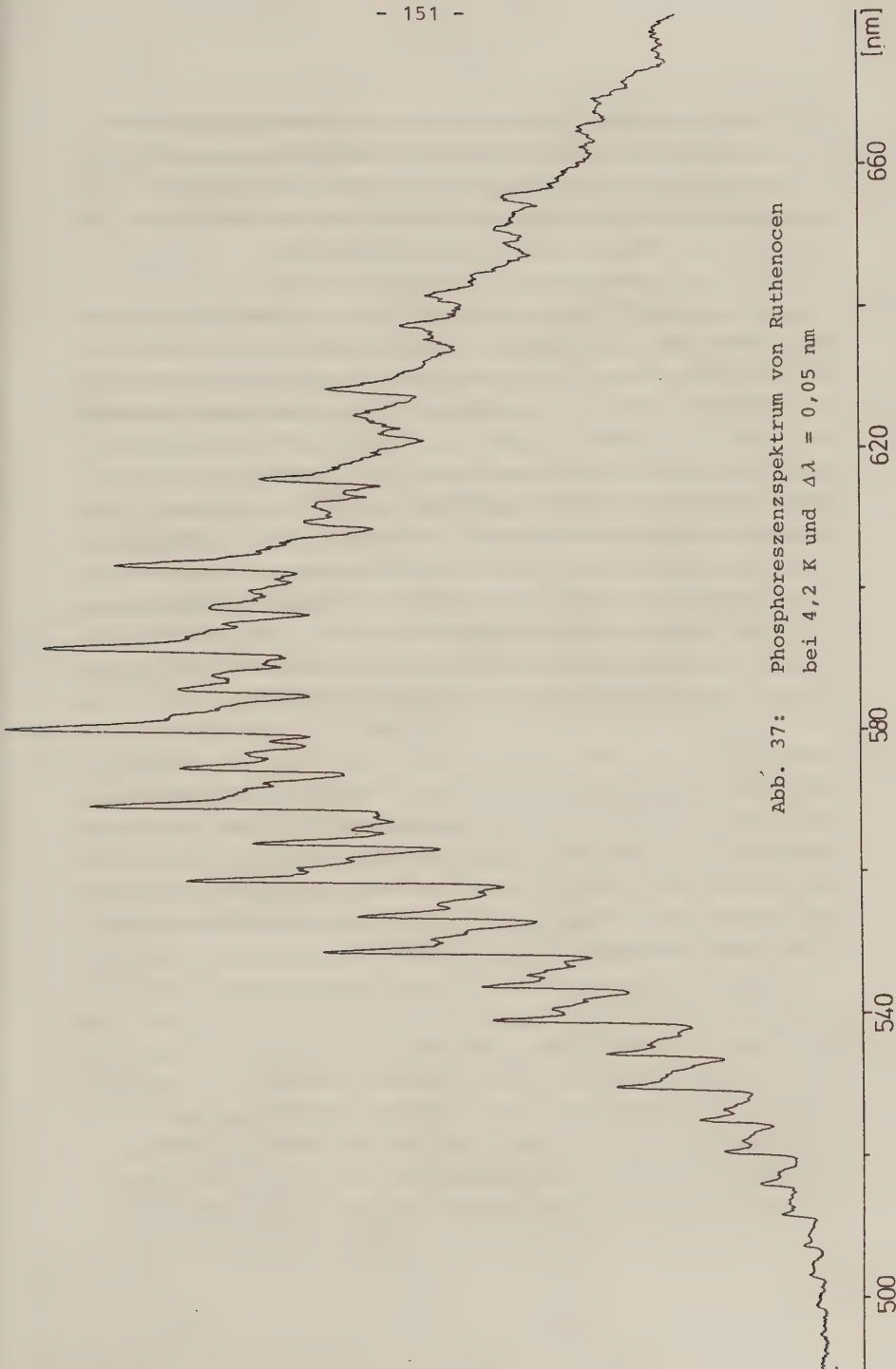
F. Wilkinson et al.¹⁶⁶ stellten später durch Quenchversuche mit Ferrocen fest, daß der niederste Triplettzustand bei $14\,000\text{ cm}^{-1}$ liegt. Auch sie konnten keinerlei Lumineszenzemission beobachten. Bei einem derart tiefliegenden Triplettzustand dürfte das Ausbleiben der strahlenden Desaktivierung des T_1 auf die intensive strahlungslose Desaktivierung zurückzuführen sein, die durch den geringen Energieabstand zwischen S_0 und T_1 stark bevorzugt wird. Eine weitere Untersuchung des niedersten Triplettzustandes von Ferrocen mit Hilfe der ODMR ist auf Grund dieser Ergebnisse nicht sinnvoll.

b) Ruthenocen:

Ruthenocen zeigt im Gegensatz zu Ferrocen eine intensive Phosphoreszenzstrahlung, deren Maximum bei 17500 cm^{-1} liegt^{167,168}. Das bei 4,2 K erhaltene Phosphoreszenzspektrum ist in Abbildung 37 dargestellt. Die auftretende Schwingungsprogression mit 330 cm^{-1} rührt von einer a_1 Streckschwingung zwischen den Cyclopentadienylringen und dem Zentralatom her, die auch im IR- und Ramanspektrum bei 333 cm^{-1} beobachtet wird^{169,170}.

Für die ODMR-Untersuchungen wurde reines und in PMMA gelöstes (10^{-1} - 10^{-3} molar) Ruthenocen verwandt. Der gesamte, zur Verfügung stehende Frequenzbereich

Abb. 37: Phosphoreszenzspektrum von Ruthenocen
bei 4,2 K und $\Delta\lambda = 0,05$ nm



(100 MHz - 12,4 GHz) und alle Vorschubgeschwindigkeiten dv/dt (insbesondere große Werte für dv/dt) wurden zur Detektion der Aufspaltung herangezogen. Die Scanzahl betrug größtenteils 10 000. Trotz all dieser Bemühungen konnte kein ODMR-Signal nachgewiesen werden.

Dieses negative Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von G.A. Crosby et al.¹⁶⁸, die Ende 1974 veröffentlicht wurden. Die Autoren untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer des 3E_1 Zustandes zwischen 90 K und 2 K. Daraus erhielten sie mit Hilfe eines Fits die Größe der Tripletttaufspaltung im Nullfeld. Der kleinste energetische Abstand zwischen zwei aufgespaltenen Niveaus beträgt danach 82 cm^{-1} . Dies liegt weit außerhalb des Frequenzbereiches, der für ODMR-Untersuchungen zur Verfügung steht ($1 \text{ cm}^{-1} \approx 29,98 \text{ GHz}$). Allerdings berücksichtigten die Autoren nur die Aufspaltung des Triplettzustandes durch die Spin-Bahnpkopplung, wodurch nach ihrer Darstellung zwei entartete Niveaus zurückblieben.

Neueste Abschätzungen¹⁷¹ über die Aufspaltung des Triplettzustandes führten jedoch zu etwas veränderten theoretischen Resultaten. Danach wird der Triplettzustand durch die Spin-Bahnpkopplung teilweise und durch die rhombische Verzerrung vollständig in 6 Niveaus aufgespalten. (Letzteres stellt auch eine Erweiterung der bisher hier im Arbeitskreis angestellten Rechnungen^{10,11,163} dar.)

Die Aufspaltung durch die Spin-Bahnpkopplung ist, entsprechend den Ergebnissen von G.A. Crosby et al.¹⁶⁸, viel zu groß, um mit Hilfe der ODMR detektiert werden zu können. Die zusätzliche Aufspaltung durch die rhombische Verzerrung des Moleküls ist für die beiden energetisch tiefstliegenden Niveaus am kleinsten und beträgt ca. $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$. Der energetische Abstand zwischen diesen Niveaus liegt damit aber

immer noch außerhalb des Frequenzbereichs, der durch die ODMR zugänglich ist. Somit bestätigen die neuesten Abschätzungen das in dieser Arbeit erhaltene, negative Ergebnis bezüglich der Detektion des Triplettzustandes.

Ferner ist die hier diskutierte Nullfeldaufspaltung auch für einen Nachweis mit Hilfe der ESR zu groß. Dies erklärt, weshalb die bisherigen Versuche, den Triplettzustand durch ESR-Untersuchungen im X-Band und Q-Band zu detektieren, nicht gelungen sind.

Abschließend soll darauf hingewiesen werden, daß nach G.A. Crosby et al.¹⁶⁸ der Triplett-Zustand von Ruthenocen bei 2 K noch Boltzmannverteilung aufweist. Dieses Ergebnis ist unabhängig von dem angenommenen Aufspaltungsbild. Dadurch würde selbst bei geeigneter Nullfeldaufspaltung ein Nachweis durch die ODMR nur relativ schwer möglich sein, und ein Teil der Information, die man gewinnen könnte, wäre durch die hohe Spin-Gitterrelaxation zerstört. (Vergleiche Kapitel 2.1.2 und 2.2.1.)

Die Lebensdauern für die aufgespaltenen Niveaus liegen nach G.A. Crosby et al.¹⁶⁸ zwischen 0,08 μsec und 130 μsec . Diese Werte sind abhängig von dem gewählten Aufspaltungsbild. Dennoch geben sie einen Anhaltspunkt für die Größenordnung. Daraus läßt sich schließen, daß eine ESR-Detektion auch bei geeigneter Nullfeldaufspaltung allein auf Grund der kurzen Lebensdauer wahrscheinlich kaum möglich wäre.

8. Zusammenfassung

Eine Anlage zur optischen Detektion der magnetischen Resonanz (ODMR) wurde erstellt. Dies umfaßte den Aufbau einer hochauflösenden Lumineszenzspektroskopie, einer Mikrowellenanregung, einer Kryoeinrichtung und einer Signalverarbeitung und Speicherung.

Die optische Detektion ist durch die Verwendung der Photon Counting Technik und einer Reihe weiterer Möglichkeiten zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses hoch empfindlich. Die maximale Auflösung liegt bei $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Die Mikrowellenanregung ist frequenzvariabel und überstreicht lückenlos einen Bereich von 100 MHz bis 12,4 GHz. Die Leistungsvariation reicht von $1 \mu\text{W}$ bis zu 20 W. Durchstimmbare cw-Einstrahlung und Pulsbetrieb sind möglich. Die Spektren können bei einer Temperatur von 1,3 K bis 4,2 K aufgenommen werden. Zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses werden die ODMR Spektren in einem Computer akkumuliert, der zusätzlich Speicherung und Auswertung übernimmt.

Es wurden folgende ODMR-Methoden erprobt: cw-ODMR, MIDP, fast passage und Blitzlicht-Mikrowellenresonanz.

Mit Hilfe dieser Methoden wurden erstmals die hochkondensierten aromatischen Moleküle 1,2-Benzocoronene; Naphtho-(2,3';1,2)coronene und 1,2;5,6-Dibenzocoronene untersucht. Die Moleküle wurden in Shpol'skii-Matrizen (n-Alkane mit geeigneter C-Kettenlänge) gelöst.

Die Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektren zeigten eine hochaufgelöste Schwingungsstruktur. Eine Reihe von Normalschwingungen konnte mit Hilfe einer Schwingungsanalyse der Phosphoreszenzspektren angegeben werden. Durch die Detektion der ODMR-Übergänge in den einzelnen

Phosphoreszenzbanden wurde die Symmetrie für den größten Teil dieser Normalschwingungen bestimmt.

In den Phosphoreszenz- und Fluoreszenzspektren der drei Moleküle traten jeweils zwei stark strahlende Sites auf.

Für die beiden Sites aller drei Moleküle wurden die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E des niedersten angeregten Triplettzustandes T_1 gemessen. Ferner konnten die Vorzeichen von D und E festgelegt werden.

Für die drei Nullfeldniveaus t_u ($u = x, y, z$) von T_1 wurden die strahlungslosen Prozesse der Population und Desaktivierung, sowie die strahlenden Prozesse der Desaktivierung in die einzelnen Schwingungsbanden des Grundzustandes analysiert. Im einzelnen ergaben sich für die beiden Sites eines jeden Moleküls die Intersystem Crossing Raten K_u von S_1 in die Nullfeldniveaus t_u von T_1 , die Gesamtdesaktivierungsraten k_u von t_u , die strahlenden Desaktivierungsraten k_u^r von t_u in die einzelnen Schwingungsbanden des Grundzustandes und die Gleichgewichtspopulationen N_u von t_u bei 1,3 K. Die Spin-Gitterrelaxation konnte bei der Bestimmung der kinetischen Konstanten vernachlässigt werden.

Die theoretische Interpretation der gemessenen kinetischen Größen wurde mit Hilfe der Symmetrie der Moleküle, der Spin-Bahnkopplung und der Lage der elektronischen Anregungszustände durchgeführt. Die Matrixelemente der Spin-Bahnkopplung wurden gruppentheoretisch ausreduziert und zur Auswertung der Ergebnisse herangezogen. Die Resultate für die strahlungslose Desaktivierung führten zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung mit der Theorie. Da diese an kleinen aromatischen Molekülen entwickelt wurde, darf man auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit annehmen, daß sie auch für hochkondensierte Systeme ihre Gültigkeit behält.

Die Untersuchung der beiden Sites eines Moleküls ergab, daß auf Grund des stark verschiedenen Verhältnisses der out-of-plane Desaktivierungsrate zu den in-plane Desaktivierungsraten die Planarität der Moleküle in jeweils einer der beiden Sites gestört ist. Es wurde versucht, dies mit der Lage des Moleküls in der Shpol'skii-Matrix in Verbindung zu bringen.

Die ODMR-Untersuchungen der d^6 Metallocene Ferrocen und Ruthenocen führten zu keinem Ergebnis. Dies dürfte an der zu großen Nullfeldaufspaltung des niedersten angeregten Triplettzustandes der Verbindungen liegen, worauf inzwischen auch die Ergebnisse anderer Autoren hinweisen. Bei Ferrocen verhindert ferner die innerhalb der experimentellen Beobachtungsmöglichkeit völlig strahlungslos verlaufende Desaktivierung des Triplettzustandes eine ODMR-Detektion.

Ein Teil der hier zusammengefaßten Ergebnisse wurde auf dem 3rd Specialized Colloque AMPERE (Thema: "Optical Techniques in Magnetic Resonance Spectroscopy") im August 1977 in Dublin, Irland, vorgetragen.

9. Literaturverzeichnis

1. J. Schmidt, J. H. van der Waals, Chem. Phys. Letters 2, 640 (1968)
2. D.S.Tinti, M.A. El-Sayed, A.H. Maki, C.B. Harris, Chem.Phys.Letters 3, 343 (1969)
3. C.A. Hutchison, Jr, B.W. Mangum, J.Chem.Phys. 29, 952 (1958)
4. C.A. Hutchison Jr, B.W. Mangum, J.Chem.Phys. 34, 908 (1961)
5. R.S.Becker, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence (Wiley Interscience, 1969)
6. a. M.A.El-Sayed, Accounts Chem.Res.4, 23 (1971)
b. M.A.El-Sayed, Advan.Photochem. 9, 311 (1974)
c. M.A.El-Sayed, Excited States, Vol I (ed.E.C.Lim, Academic Press, 1974)
d. M.A.El-Sayed, Ann. Rev. Phys. Chem 26, 235 (1975)
7. J. Voitländer, E. Schimitschek, Ber. Bunsenges. physik.Chem. 61, 941 (1957)
8. a. M. Nussbaum, J. Voitländer, Z. Naturforsch.20a, 1411 (1965);
b. M. Nussbaum, J. Voitländer, Z. Naturforsch.20a, 1417 (1965)
9. A.Müller-Goldegg, J. Voitländer, Z.Naturforsch.23a, 1236 (1968)
10. R. Krieger, J. Voitländer, Z. Naturforsch.27a, 1082 (1972)
11. R. Krieger, J. Voitländer, Z. Naturforsch.27a, 1444 (1972)
12. J.B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules Wiley-Interscience, London, 1970)
13. J.B. Birks, Organic Molecular Photophysics, Vol I and II (John Wiley, London, 1973 and 1975)

14. Aromatensammlung von E. Clar, University of Glasgow, Scotland
15. W. Schmidt, Organisch-Chemisches Institut, Universität München
16. H. Sixl, M. Schwoerer, Z. Naturforsch. 25a, 1383 (1970)
17. M. A. El-Sayed, W.R. Moomaw and J.B. Chodak, Chem.Phys. Letters 20, 11 (1973)
18. K. Ohno, N. Nishi, M. Kinoshita, H. Inokuchi, Chem.Phys. Letters 33, 293 (1975)
19. R.H. Clarke, H.A. Frank, J. Chem. Phys. 65, 39 (1976)
20. R.H. Clarke, J.M. Hayes, Chem. Phys. Letters 27, 556 (1974)
21. R.H. Clarke, J.M. Hayes, R.H. Hofeld, J. Magn. Reson. 13, 68 (1974)
22. M. Schwoerer, H. Sixl, Chem. Phys. Letters 2, 14 (1968)
23. M. Schwoerer, H. Sixl, Z. Naturforsch. 24a, 952 (1969)
24. D. A. Antheunis, J. Schmidt, J.H. van der Waals, Mol.Phys. 27, 1521 (1974)
25. E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons (Academic Press, London, 1964, Vol I and II)
26. E.V. Shpol'skii, Soviet Phys. Usp. 5, 522 (1962)
27. S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplet State (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969)
28. M. A. El-Sayed, D. V. Owens, D.S. Tinti, Chem. Letters 6, 395 (1970)
29. D.S. Tinti, M.A. El-Sayed, J. Chem. Phys. 54, 2529 (1971)
30. C.B. Harris, M.J. Buckley, Advances in Nuclear Quadrupole Resonance, Vol 2, (ed. J.A.S. Smith, Heyden, 1975)
31. J. Schmidt, J. H. van der Waals, Chem.Phys. Letters 3, 546 (1969)

32. J. Y. Chan, J. Schmidt, J.H. van der Waals, Chem.Phys. Letters 4, 269 (1969)
33. J.Y. Chan, J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters 20, 157 (1973)
34. C.B. Harris, D.S. Tinti, M.A. El-Sayed, A. H. Maki, Chem. Phys. Letters 4, 409 (1969)
35. M.J. Buckley, C.B. Harris, A.H. Maki, Chem.Phys. Letters 4, 591 (1970)
36. M.J. Buckley, C.B. Harris, Chem. Phys. Letters 5, 205 (1970)
37. M.J. Buckley, C.B. Harris, J. Chem. Phys. 56, 137 (1972)
38. A.M. Nishimura, D.S. Tinti, J.S. Vincent, Chem. Phys. Letters 12, 360 (1971)
39. L.W. Dennis, D.S. Tinti, J. Chem. Phys. 62, 2015 (1975)
40. A.L. Shain, M. Sharnoff, M.P. Stombler, J. Chem. Phys. 56, 2475 (1972)
41. L.H. Hall, M.A. El-Sayed, Chem.Phys. 8, 272 (1975)
42. D.J.E. Ingram, Spectroscopy at Radio and Micro-wave Frequencies (Butterworths 1967), 85, 101, 353
43. C.B. Harris, XIth, European Congress on Molecular Spectroscopy, Tallinn, USSR (May-June 1973)
44. C.B. Harris, J. Chem. Phys. 54, 972 (1971)
45. M.A. El.Sayed, D.S. Tinti, D.V. Owens, Chem. Phys. Letters 3, 339 (1969)
46. J.S. Vincent, A.H. Maki, J. Chem. Phys. 39, 3088 (1963)
47. R.H. Webb, Rev. Scient. Instr. 33, 732 (1962)
48. M.S. De Groot, J.H. van der Waals, Mol. Phys. 3, 190 (1960)
49. W.A. Yager, E. Wasserman, R.M.L. Cramer, J. Chem. Phys. 37, 1148 (1962)

50. P. Kottis, R.J. Lefebvre, Chem.Phys. 39, 393 (1963);
41, 379 (1964)
51. M.A. El-Sayed, S. Siegel, J. Chem. Phys. 44, 1416
(1966)
52. A.W. Hornig, J.S. Hyde, Mol. Phys. 6, 33 (1963)
53. J. S. Vincent, A.H. Maki, J. Chem. Phys. 42, 865
(1965)
54. K.P. Dinse, C.J. Winscom, 3rd. Specialized Colloque
Ampere (August-September 1977), Dublin
55. C.B. Harris, R.J. Hoover, J. Chem. Phys. 56, 2199
(1972)
56. W.G. van Dorp, T.J. Schaafsma, M. Soma, J.H. van
der Waals, Chem.Phys. Letters 21, 221 (1973)
57. R.H. Clarke, J.M. Hayes, J. Chem. Phys. 57, 569
(1972)
58. R.H. Clarke, J.M. Hayes, J. Chem. Phys. 59, 3113
(1973)
59. R.M. Hochstrasser, Ann. Rev. Phys. Chem. 17, 457
(1966)
60. J. Schmidt, W. S. Veeman, J.H. van der Waals,
Chem. Phys. Letters 4, 341 (1969)
61. D.A. Antheunis, J. Schmidt, J.H. van der Waals,
Chem. Phys. Letters 6, 255 (1970)
62. J. Schmidt, D.A. Antheunis, J.H. van der Waals,
Mol. Phys. 22, 1 (1971)
63. T.H. Cheng, N. Hirota, J. Chem. Phys. 56, 5019
(1972)
64. C.B. Harris, R.J. Hoover, J. Chem. Phys. 56, 2199
(1972)
65. H.C. Brenner, J.C. Brock, C.B. Harris, J. Chem.
Phys. 60, 4448 (1974)
66. W.G. Breiland, H.C. Brenner, C.B. Harris, J. Chem.
Phys. 62, 3458 (1975)

- 67. A.H. Zewail, C.B. Harris, Phys. Review B 11, 935 (1975), 952
- 68. J. Schmidt, W.G. van Dorp, J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters 8, 345 (1971)
- 69. J. Schmidt, Chem. Phys. Letters 14, 411 (1972)
- 70. C.A. van ' Hof, J. Schmidt, P.J. F. Verbeek, J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters 21, 437 (1973)
- 71. T.C. Farrar, E.D. Becker, Pulse and Fourier Transform NMR (Academic Press, 1971)
- 72. C.J. Winscom, A.H. Maki, Chem. Phys. Letters 12, 264 (1971)
- 73. D. Schweitzer, J. Zuclich, A.H. Maki, Mol. Phys. 25, 193 (1973)
- 74. S.J. van der Bent, A. de Jager, T. J. Schaafsma, Rev. Sci. Instrum. 47, 117 (1976)
- 75. M.A. El-Sayed, J. Olmsted, Chem. Phys. Letters 11, (1971)
- 76. M.A. El-Sayed, W.R. Moomaw, J.B. Chodak, Chem. Phys. Letters 20, 11 (1973)
- 77. T. Azumi, S.P. McGlynn, J. Chem. Phys. 37, 2413 (1962)
- 78a. M. Ossege, Fa. Leybold-Heraeus, private Mitteilungen
- 78b. Kryotechnische Arbeitsblätter Nr. 3, Fa. Leybold-Heraeus
- 79. M. Tinkham, M.W. P. Strandberg, Phys. Rev. 97, 937 (1955)
- 80a. A. Carrington, A.D. McLachlan, Introduction to Magnetic Resonance (Harper & Row, J. Weatherhill, 1967)
- 80b. N.M. Atherton, Electron Spin Resonance (John Wiley & Sons, Inc., 1973)
- 80c. M.J. Buckley, Dissertation, University of California, Berkeley, 1967

81. R. A. Bernheim, Optical Pumping: An Introduction. New York: Benjamin, 1965)
82. B.R. Henry, W. Siebrand, J. Chem. Phys. 54, 1072 (1971)
83. V. Lawetz, G. Orlandi, W. Siebrand, J. Chem. Phys. 56, 4058 (1972)
84. F. Metz, S. Friedrich, G. Hohleicher, Chem. Phys. Letters 16, 353 (1972)
85. F. Metz, Chem. Phys. Letters 22, 186 (1973)
86. Y. Fujimura, N. Shimakura, T. Nakajima, J. Chem. Phys. 66, 3530 (1977)
87. W. Siebrand, M. Z. Zgierski, Chem. Phys. Letters 35, 151 (1975)
88. F. Metz, Chem. Phys. 9, 121 (1975)
89. F. Metz, Chem. Phys. 18, 385 (1976)
90. Ed: F.K. Fong, Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases, Topics in Applied Physics, Vol 15 (Springer-Verlag, 1976)
91. J. Jortner, S. Mukamel, Radiationless Transitions, in International Review of Science, Theoretical Chemistry, Physical Chemistry, Series Two, Vol 1, Ed: A.D. Buckingham F.R.S., C.A. Coulson, F.R.S. (Butterworths, 1975)
92. G.W. Robinson, Excited States, Vol I (ed. E.C. Lim, Academic Press, 1974)₁
93. M. L. Goldberger, K.M. Watson, Collision Theory (Wiley, New York, 1964)
94. E.W. Schlag, S. Schneider, S. F. Fischer, Ann. Rev. Phys. Chem. 22, 465 (1971)
95. G. Herzberg, E. Teller, Z. Physik. Chem. 21B, 410 (1933)
96. D. Lavalette, Chem. Phys. Letters 3, 264 (1969)
97. D. Lavalette, C. Tetreau, J. Langelaar, Chem. Phys. Letters 9, 319 (1971)
98. J. Langelaar, G. Wegdam, van Beck, J.D. W. van Voorst, D. Lavalette, Chem. Phys. Letters 6, 460 (1970)

99. W. Schmidt, Organisch-Chemisches Institut der Universität München, private Mitteilung
100. J. Friedrich, F. Metz, F. Dörr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 1214 (1974)
101. S. Yamauchi, T. Azumi, J. Chem. Phys. 67, 7 (1977)
102. S.K. Lower, M.A. El-Sayed, Chem. Rev. 66, 199 (1966)
103. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 38, 354 (1963)
104. W. Schmidt, Organisch-Chemisches Institut der Universität München, private Mitteilung
105. B.R. Henry, W. Siebrand, J. Chem. Phys. 51, 2396 (1969)
106. M.A. El-Sayed, International Review of Science, Spectroscopy (ed. A. D. Buckingham, D.A. Ramsay, Butterworths, 1972), 119
107. W.S. Veeman, J.H. van der Waals, Mol. Phys 18, 63 (1970)
108. J.K. Roy, L. Goodman, J. Molec.Spectroscopy 19, 389 (1966)
109. J.L. Richards, S.A. Rice, J. Chem. Phys. 54, 2014 (1971)
110. E.V. Shpol'skii, L.A.Klimova, Optics & Spectroscopy 13, 97 (1962)
111. E.V. Shpol'skii, L.A.Klimova, R. J. Personov, Optics & Spectroscopy, 188 (1962)
112. N.S. Dokunikhin, V.A. Kizel, M.N. Sapozhnikov, S.L. Solodar, Optics & Spectroscopy, 42 (1968)
113. G.M. Svischev, Opt. Spectrosc. 18, 350 (1965)
114. L.A. Nakhimovskaya, Optics & Spectroscopy 24, 105 (1968)
115. E.V. Shpol'skii, Soviet Phys. Uspekhi 6, 411 (1963)
116. C. Pfister, Chem. Phys. 2, 171 (1973)
117. K.K. Rebane, V.V. Khizhnyakov, Optics & Spectroscopy, 262 (1963)

118. K.K. Rebane, V.V. Khizhnyakov, Optics & Spectroscopy, 193 (1963)
119. D.M. Grebenshchikov, Optics & Spectroscopy, 200 (1968)
120. D.M. Grebenshchikov, R.J. Personov, Optics & Spectroscopy, 142 (1969)
121. E.V. Shpol'skii, L.A. Klimova, Optics & Spectroscopy, 499 (1959)
122. M. Lamotte, A.M. Merle, J. Joussot-Dubien, F. Dupuy, Chem. Phys. Letters 35, 410 (1975)
123. M. Lamotte, R. Lesclaux, A.M. Merle, J. Joussot-Dubien, Chem. Soc. 58, 253 (1975)
124. T.S. Kuan, D.S. Tinti, M.A. El-Sayed, Chem. Phys. Letters 4, 507 (1970)
125. J. H. van der Waals, G. ter Maten, Mol. Phys. 8, 301 (1964)
126. J. S. Brinen, M. K. Orloff, J. Chem. Phys. 45, 4747 (1966)
127. H. Hayashi, S. Nagakura, Mol. Phys. 24, 801 (1972)
128. C.R. Chen, M.A. El-Sayed, Chem. Phys. Letters 10, 307 (1971)
129. M.J. Buckley, C.B. Harris, R.M. Panos, J. Chem. Soc. American 94, 3492 (1972)
130. G. Kothandaraman, D.S. Tinti, Chem. Phys. Letters 19, 225 (1973)
131. A.A. Gwaiz, M.A. El-Sayed, Chem. Phys. Letters 9, 454 (1971)
132. Ph. J. Vergragt, J. H. van der Waals, Chem. Phys. Letters 26, 305 (1974)
133. J. van Egmond, J.H. van der Waals, Mol. Phys. 26, 1147 (1973)
134. Ph. J. Vergragt, J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters 36, 283 (1975)

135. Ph. J. Vergragt, J.H. van der Waals, Chem. Phys. Letters 42, 193 (1976)
136. M.A. El-Sayed, O.F. Kalman, J. Chem. Phys. 52, 4903 (1970)
137. M.A. El-Sayed, E. Gossett, M. Leung, Chem. Phys. Letters 21, 20 (1973)
138. L.W. Dennis, D.S. Tinti, Chem. Phys. Letters 23, 535 (1973)
139. C.T. Lin, M.A. El-Sayed, Chem. Phys. 4, 161 (1974)
140. P.E. Zinsli, M.A. El-Sayed, Chem. Phys. Letters 30, 171 (1975)
141. A.H. Francis, C.B. Harris, J. Chem. Phys. 57, 1050 (1972)
142. M.A. El-Sayed, D.V. Owens, D.S. Tinti, Chem. Phys. Letters 6, 395 (1970)
143. J.N. Murrell, Elektronenspektren Organischer Moleküle, BJ Hochschultaschenbücher
144. C.G. Cannon, G.B.B.M. Sutherland, Spectrochim. Acta 4, 373 (1951)
145. M.P. Groenewege, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956) Pergamon Press London, 579
146. The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aromatic Hydrocarbons, 417 ff
147. H. Luther, H.-J. Drewith, Z. Elektrochem. 66, 546 (1962)
148. E.R. Lippincott, E.J. O'Reilly jr., J. Chem. Phys. 23, 238 (1955)
149. J.W. Sidman, J. Chem. Phys. 25, 115 (1956)
150. J.W. Sidman, J. Chem. Phys. 25, 122 (1956)
151. D.S. McClure, J. Chem. Phys. 25, 481 (1956)
152. R. Ohno, H. Inokuchi, Chem. Phys. Letters 23, 561 (1973)

153. W. Siebrand, J. Chem. Phys. 47, 2411 (1967)
154. J.L. Kropp, W.R. Dawson, Molecular Luminescence, Internation. Conference (Benjamin, N.Y. 1969) 39
155. L. Burnelle, M.J. Kranepool, J. Molec. Spec. 37, 383 (1971)
156. R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
157. A. Müller, Roy. Soc. Proc., A, 120, 437 (1928)
158. M. Lamotte, J. Joussot-Dubien, J. Chem. Phys. 61, 1892 (1974)
159. M. Lamotte, S. Risemberg, A.M. Merle, J. Joussot-Dubien, J. Chem. Phys. 66, 875 (1977)
160. C. Pfister, Chem. Phys. 2, 181 (1973)
161. A.M. Merle, M. Lamotte, S. Risemberg, C. Hauw, J. Gaultier, J. Ph. Grivet, Chem. Phys. 22, 207 (1977)
162. K.D. Warren, Ligand Field Theory of Metal Sandwich Complexes, in: Structure and Bonding, Vol. 27, Springer Verlag Berlin, 1976
163. Dissertation R. Krieger, Universität München, 1972
164. R. Schandry, J. Voithländer, Z. Naturforsch. 26a, 1772 und darin zitierte Referenzen
165. Y.S. Sohn, D.N. Hendrickson, H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 93, 3603, 1971
166. A. Farmilo, F. Wilkinson, Chem. Phys. Lett. 34, 575 (1975)
167. M.S. Wrighton, L. Pdungsap, D.L. Morse, J. Phys. Chem. 79, 66 (1975)
168. G.A. Crosby, G.D. Hager, K.W. Hipps, M.L. Stone, Chem. Phys. Lett. 28, 497 (1974)
169. E.R. Lippincott, R.D. Nelson, J. Chem. Phys. 21, 1307 (1953)
170. D.M. Adams, W.S. Fernando, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2507 (1972)
171. R. Krieger, Phys.-Chemisches Institut der Universität München, private Mitteilung (1977)

Lebenslauf

12.3.1947	Geburt in Metzingen
1954 - 1958	Besuch der Grundschule (Metzingen)
1958	Übertritt an das Gymnasium (Metzingen)
1966	Abitur
WS 1966/67	Studium der allgemeinen Naturwissenschaften an der Technischen Universität Berlin
WS 1967/68	Beginn des Chemiestudiums an der Universität Tübingen
SS 1969	Vordiplomprüfung in Chemie
SS 1972	Diplomprüfung in Chemie
1972 - 73	Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Rau an der Universität Tübingen und an der Abteilung für Physikalische Chemie der Universität Hohenheim/ Stuttgart
Seit 1974	Bearbeitung des vorliegenden Themas bei Prof. Dr. J. Voitländer

